FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

132. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 16 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1951

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 35

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40

Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Vertriebsvertretungen im Ausland:

Schweiz	— Lange, Maxwell & Springer A.G., Schützenmattstr. 43, Basel
England, U.S.A. und übriges Ausland	— Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41—45 Neal Street, London W. C. 2

Band 132 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 2

Originalabhandlungen.

Seite

Geilmann, Wilhelm, und **Werner Gebauhr,** Zum Nachweis des Kohlenoxyds im Blut. Mit 1 Textabbildung 81

Gagliardi, E., und **A. Loidl,** Thioformamid in der quantitativen Analyse. II. Die Bestimmung des Kupfers 87

Neunhoeffer, Otto, Eine einfache und empfindliche Nachweisreaktion für seltene Erden 91

Hasselbach, H., und **K. Schwabe,** Quantitative polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan. Mit 11 Textabbildungen 94

Diemair, W., und **G. Schwindling-Manderscheid,** Die Isolierung von Nucleinsäuren aus Nährhefen (torula utilis) 104

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Abteilung für spezielle analytische Chemie der
Technischen Hochschule Hannover.

Zum Nachweis des Kohlenoxyds im Blut.

Von
WILHELM GEILMANN und WERNER GEBAUHR.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 13. September 1950.)

Geringe Kohlenoxydmengen im Blute, die für klinische Beurteilungen wichtig sein können, sind nach den üblichen chemischen und spektroskopischen Nachweisverfahren für Kohlenoxydhämoglobin nicht zu erfassen.

Diese Aufgabe ist nur so zu lösen, daß die Blutgase in bekannter Weise isoliert werden und in ihnen das Kohlenoxyd erkannt und bestimmt wird.

Derartige Verfahren sind langwierig und schwierig in der Handhabung.

Durch Kombination verschiedener Einzelmethoden ließ sich ein Nachweisverfahren entwickeln, das die Erkennung und quantitative Schätzung von CO-Mengen bis zu 0,1% abwärts in 3—5 ml Blut ermöglicht und dabei in der Durchführung so schnell und einfach ist, daß es sich für den klinischen Gebrauch als geeignet erweist.

Die Blutprobe wird in einer, dem VAN SLYKEschen Apparat[1] ähnlichen Vorrichtung mit Kaliumhexacyanoferrat(III) ($K_3Fe(CN)_6$) zersetzt und entgast. Im abgetrennten Gase wird, unter Umständen nach Absorption von O_2 und CO_2, das Kohlenoxyd durch Palladiumchlorürpapier oder aktivierte Phosphormolybdänsäure nachgewiesen und aus der Intensität der Färbung der Menge nach geschätzt, was mit hinreichender Zuverlässigkeit möglich ist.

A. Das Entgasungsgerät[2].

Sein Aufbau geht zur Genüge aus Abb. 1 (S. 82) hervor. Zwischen den beiden vakuumdichten Dreiweghähnen (1 + 2) findet sich das eigentliche Entgasungsgefäß *B* von 50—100 ml Inhalt.[3]

Das eine capillare Rohr von Hahn 1 trägt den cylindrischen Einfüllstutzen *A*, der 10—12 ml faßt. Die zweite Capillare ist zu einer elliptischen Erweiterung *E* von 1,5 ml Inhalt aufgeblasen und geht in den Schliff *F* über, in den das Reaktionsgefäß *G* eingesetzt wird.

[1] VAN SLYKE, Rockefeller Institut Hospital Researchs (1916) 377.

[2] Das Gerät wurde von der Glasbläserei Max Landgraf, Hannover, Callinstr. 46 nach unseren Angaben gefertigt.

[3] Die Wirkung steigt mit zunehmendem Volumen des Entgasungsgefäßes, das jedoch eine entsprechend große Quecksilbermenge erfordert.

Die Röhren des Hahnes 2 sind 5 mm weite Biegeröhren. Rohr *D* ist geradlinig fortgeführt, während Rohr *C* in einen cylindrischen Raum *C* von 20 mm Weite und 65 mm Länge, also 20 ml Inhalt erweitert ist. Beide Rohre vereinigen sich zu einem gemeinsamen, etwa 8 mm weiten Stutzen, der in zwei, nicht zu schwache Oliven endigt, über die ein kräftiger 1 m langer Gummischlauch gezogen ist, der am anderen Ende das 200 ml fassende Niveaugefäß *H* trägt.

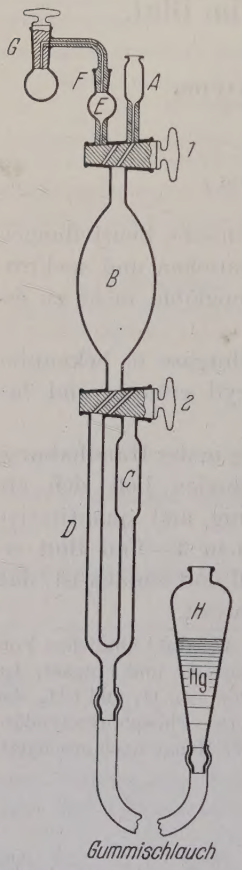

Abb. 1. Entgasungsgerät.

B. Das Reaktionsgefäß.

Das eigentliche kugelförmige Gefäß faßt 1,5 ml. Es kann flüssiges Reagens oder ein Streifchen Palladiumchlorürpapier aufnehmen. In den Hals ist der massive Hahnstopfen eingeschliffen, der die Verbindung mit der angeschmolzenen rechtwinklig gebogenen Capillare mit Schliffconus ermöglicht.

C. Die Reagenzien.

1. Palladium(II)-chloridlösung bzw. *-papier.* Die Lösung wird nach der Vorschrift von L. W. WINKLER[1] hergestellt und ist charakterisiert durch ihren Gehalt an KBr, durch den die Empfindlichkeit wesentlich begünstigt wird.

Das Reagenspapier wird unmittelbar vor Gebrauch bereitet, indem man auf ein Papierstreifchen (Filtrierpapier Nr. 597 von Schleicher & Schüll) von 16 mm Länge und 3 mm Breite genau 5 mm³ obiger Palladiumlösung mit einer Capillarpipette gibt. Um die zu tränkende Fläche genau zu begrenzen, wird der Streifen an beiden Schmalseiten 3 mm tief in eben geschmolzenes Paraffin getaucht, so daß mitten eine freie Fläche von 10 × 3 mm Größe bleibt, die die 5 mm³ Reagens gerade aufsaugt.

2. Phosphormolybdänsäure-Palladium(II)-chlorid-Reagens.[2] Das eigentliche Reagens wird bereitet durch Mischen von 0,1 ml Phosphormolybdänsäure (a), 0,1 ml Palladiumlösung (b) sowie 2 ml 2 n Schwefelsäure. Das Gemisch soll nach einstündigem Erhitzen im Wasserbad bei 50 °C rein gelb und klar sein, eine Trübung ist durch Filtration oder besser Zentrifugieren zu entfernen. Das gemischte Reagens ist nur kurze Zeit, auch bei Lichtabschluß, haltbar. Eine eingetretene Zersetzung macht sich durch das Auftreten einer Blaufärbung beim Erwärmen bemerkbar. Da diese einen CO-Gehalt vortäuschen würde, ist das Reagens auf seine Brauchbarkeit zu prüfen und zu verwerfen, wenn unter den später angegebenen Versuchsbedingungen eine Grünfärbung oder gar Bläuung eintreten sollte.

a) Phosphormolybdänsäure. Verwandt wird eine 5%ige wäßrige Lösung der käuflichen Phosphormolybdänsäure, pro anal. *b) Palladiumlösung.* 50 mg Palladium werden in einer Porzellankasserolle in 5 ml Königswasser gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Salzrückstand dreimal

[1] L. W. WINKLER: Diese Z. **97**, 18 (1934); **100**, 321 (1935).

[2] Das von R. D. POLIS, L. B. BERGER und H. H. SCHENK [U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 3785 (1944)] angegebene acetonhaltige Reagens ist hier nicht anwendbar.

mit je 5 ml 20%iger Salzsäure abgedampft. Nach Zugabe von 1 g Kaliumbromid und 2,5 ml n-Salzsäure wird mit 20 ml destilliertem Wasser aufgenommen und nach Zugabe von ½ ml Alkohol 10 min in schwachem Sieden erhalten, um eine restlose Überführung in $PdCl_2$ zu erreichen. Nach dem Erkalten wird auf 25 ml verdünnt und filtriert. Vor Licht geschützt ist die Lösung haltbar.

3. Eisen(III)-cyanid-Lösung. 20 g Kaliumhexacyanoferrat(III) werden in 50 ml warmen Wassers gelöst.

4. Saponin-Lösung. 1 g des käuflichen Präparates wird in 10 ml kaltem Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem Tropffläschchen aufbewahrt.

5. Cyclohexanon.[1] Verwandt wird reines, käufliches Cyclohexanon. Sollte es gelb gefärbt sein, so wird es frisch destilliert.

6. Natriumhydroxyd-Natriumdithionit-Lösung. Sie wird unmittelbar vor Gebrauch im Einfüllstutzen des Entgasungsapparates bereitet, indem man in diesen 1 ml 2,5 n Natronlauge gibt und hierin etwa 50 mg des käuflichen, nicht zersetzten Dithionits löst, was sehr schnell geschieht.

D. Ausführung des Kohlenoxydnachweises.

Nachdem sämtliche Hähne und Schliffe mit gutem Vakuumfett geschmiert sind, wird das mit der hinreichenden Menge Quecksilber beschickte Niveaugefäß soweit gehoben, daß die gesamte Apparatur bis zum Hahn 1 gefüllt ist, was durch entsprechende Drehung der Hähne 1 und 2 leicht zu erreichen ist.

Darauf wird das mit einem Reagensstreifen oder 0,2 ml Phosphormolybdän-Reagens beschickte[2] Reaktionsgefäß angesetzt und sein Hahnstopfen geöffnet.

Nachdem durch Drehen von Hahn 1 Verbindung mit dem Reaktionsgefäß hergestellt ist, wird durch Tieferstellen des Niveaugefäßes das Quecksilber bis zum Hahn 2 gesenkt und Hahn 1 geschlossen. Darauf wird das Quecksilber wieder angehoben und das in *B* angesammelte Gas durch entsprechende Drehung von Hahn 1 durch *A* herausgedrückt. Durch 2—3malige Wiederholung dieses Vorganges werden die Kugel *E* und das Reaktionsgefäß weitgehend evakuiert. Anschließend wird der Hahnstopfen von *G* durch entsprechende Drehung geschlossen.

Jetzt füllt man je nach dem zu erwartenden CO-Gehalt 1—5 ml Blut in den Einfüllstutzen[3], verdünnt mit etwa der gleichen Wassermenge, fügt 4—10 Tropfen[4] Saponinlösung hinzu und mischt durch Rühren mit einem Glasstäbchen.

Die völlig hämolysierte Blutlösung wird in das Entgasungsgefäß eingesaugt, ohne das Luft nachtritt. Anschließend wird eine der Blutmenge etwa gleiche Menge Eisen(III)-cyanid-Lösung (3), versetzt mit 0,3—0,4 ml Cyclohexanon (5), in den Einfüllstutzen gebracht und ebenfalls eingesaugt.

Nach wenigen Augenblicken beginnt die Abspaltung der Blutgase, wie aus dem Auftreten feiner Bläschen hervorgeht.

Nun wird Hahn 2 so gedreht, daß die Verbindung mit Gefäß *C* besteht und das Quecksilber langsam so weit gesenkt, bis die Blutlösung sich möglichst vollständig in *C* gesammelt hat. Nach Umstellen von Hahn 2 wird das Quecksilber wieder angehoben, so daß es durch Rohr *D* strömend *B* füllt und die abgespaltenen Blut-

[1] Andere Schaumzerstörungsmittel, vor allem Alkohole, sind nicht anwendbar, da ihre Dämpfe auf das Reagens reduzierend wirken und einen CO-Gehalt vortäuschen können.

[2] Das Einfüllen erfolgt mit einer ausgezogenen Pipette, damit sicher eine Berührung von Reagens und Hahnfett vermieden wird.

[3] Das Blut läßt man aus der Pipette direkt auf den Boden des Einfüllstutzen fließen, um eine unnötige Berührung mit der Luft zu vermeiden.

[4] Für 1 ml Blut sind 2 Tropfen erforderlich.

gase nach Drehen von Hahn 1 in die Vorratskugel *E* drückt, wobei vor allem darauf zu achten ist, daß möglichst keine Blutflüssigkeit in die Bohrung des Hahnes oder sogar in die Capillare eindringt.

Nach dem Schließen von Hahn 1 wird das Quecksilber wieder bis zum Hahn 2 gesenkt und dieser so gedreht, daß beim anschließenden Anheben des Quecksilbers die Blutflüssigkeit nochmals in die Entgasungsbirne eintritt und noch gelöste Gase abgibt, was am besten gelingt, wenn das Quecksilber so weit gehoben ist, daß das Blut in dünner Schicht vorliegt.

Nach Zurücknahme des Blutes nach *C* und entsprechende Drehung von Hahn 2 wird die geringe, noch abgespaltene Gasmenge in die Kugel *E* übergeführt[1].

Anschließend wird Hahn 1 bis zur Verbindung von *A* und *B* gedreht und 5—10 ml Wasser aus *A* eingesogen, mit denen *B* durch Heben und Senken gespült wird. Das Spülwasser wird nach *A* zurückgedrückt und mit einer Pipette entfernt[2].

Anschließend wird Lösung 6 im Einfüllstutzen bereitet und in die Birne gesogen. Nachdem das Quecksilber bis zur Mitte der Birne gesenkt ist, wird Hahn 1 bis zur Verbindung mit *E* gedreht und das dort angesammelte Gas durch weiteres Senken des Quecksilbers bis zum Hahn 2 nach *B* übergeführt. Nach Schließen von Hahn 1 wird durch langsames Anheben des Niveaugefäßes das Gas komprimiert und die Absorption von O_2 und CO_2 bewirkt, was durch Heben und Senken des Quecksilberspiegels beschleunigt wird. Darauf wird das Gas nach *E* zurückgeführt, wobei vor allem darauf zu achten ist, daß keine Absorptionsflüssigkeit in die Hahnbohrung gelangt. Nach entsprechender Drehung von Hahn 1 wird die Absorptionsflüssigkeit nebst etwas Quecksilber in den Einfüllstutzen *A* gedrückt.

Nunmehr wird der Hahnstopfen des Reaktionsgefäßes bis zur Verbindung mit *E* gedreht. Das in *E* gesammelte Gas strömt zum Reagens und wird nach Drehung von Hahn 1 völlig durch Quecksilber hinübergedrückt, wobei dafür zu sorgen ist, daß der trotz aller Vorsicht meistens vorhandene Flüssigkeitstropfen nicht in die Capillare des Reaktionsgefäßes gelangt[3]. Nach Schließen seines Hahnes wird das Reaktionsgefäß abgenommen.

Wurde Palladium(II)-chlorid-Papier als Reagens gewählt, so bleibt das verschlossene Gefäß 10—20 min liegen, worauf die Beurteilung der Verfärbung des Papiers erfolgt.

Um die Papierstreifen als Beleg aufzubewahren, wäscht man sie, auf einem starken Filterpapier liegend, durch Auftropfen von Wasser von unzersetztem Reagens frei und trocknet sie anschließend. Die Färbung wird lebhafter, wenn der trockne Papierstreifen mit einem Tropfen farblosen Lackes getränkt wird.

Wurde Phosphormolybdänsäure als Reagens gewählt, so wird das geschlossene Gefäß für 30 min in ein auf 45 °C erwärmtes Wasserbad[4] eingehängt.

Die Beobachtung der Verfärbung wird bedeutend erleichtert, wenn man anschließend die Flüssigkeit mit einer Capillarpipette in ein Reagensgläschen von 3,5 mm lichter Weite und 40 mm Länge überführt und axial beobachtet.

Die Reinigung der Apparatur.

---

[1] Im allgemeinen ist ein zweimaliges Auspumpen des Blutgases ausreichend, nur bei größerer Flüssigkeitsmenge ist eine Wiederholung erforderlich.

[2] Zum Absaugen eignet sich eine zur schlanken Spitze ausgezogene Pipette, die mit einem Saugbeutel versehen ist.

[3] Ein zum Reagens gelangter Flüssigkeitstropfen kann durch seine Reduktionswirkung CO vortäuschen.

[4] Die Temperatur des Wasserbades muß im Interesse der Sicherheit des Vergleiches der Färbungen auf $\pm 1°$ konstant gehalten werden. Mit steigender Temperatur oder Verlängerung der Erwärmung tritt, besonders bei kleinen CO-Mengen eine wesentliche Farbvertiefung auf.

Zu der nach jedem Versuch erforderlichen Reinigung der Apparatur wird zunächst das Quecksilber bis zum Hahn 2 über *D* gesenkt. Nach Umschalten des Hahnes wird die in *C* gesammelte Flüssigkeit durch Heben des Niveaugefäßes in den Einfüllstutzen *A* gedrückt und von dort entfernt. Anschließend werden 5 ml 10%ige Natronlauge eingesogen und hiermit durch Heben und Senken des Quecksilbers die Apparatur einschließlich des Gefäßes *C* ausgespült. Dann wird die Lauge herausgedrückt und aus *A* abgesogen. Diese Spülung wird zweimal mit je 10 ml Wasser wiederholt, worauf die Apparatur wieder gebrauchsfähig ist, ungeachtet geringer, an den Wänden haftender Blutkoagulate[1].

Zur völligen Reinigung wird die Apparatur auseinandergenommen und der Glasteil mit einer an Permanganat gesättigten 10%igen Natronlauge gefüllt und über Nacht stehengelassen. Nach Abfließenlassen des Reinigungsgemisches wird zunächst mit Wasser gespült. Mit einigen ml 20%iger Salzsäure werden Braunsteinbelege entfernt. Nach gründlichem Nachspülen mit Wasser und Abtropfenlassen ist die Apparatur wieder gebrauchsfähig, nachdem alle Hähne und Schliffe mit Benzol gesäubert und neu gefettet sind.

Leistungsfähigkeit des Verfahrens.

Die Empfindlichkeit des Nachweises wurde mit kohlenoxydgesättigtem Wasser ermittelt, von dem abgemessene Mengen durch eine besonders entwickelte Vorrichtung ohne Gasverlust in die Entgasungsapparatur eingeführt und entgast wurden, ohne daß ein Zusatz der für die Blutuntersuchung erforderlichen Reagenzien erfolgte. Das abgepumpte Gas wurde in das Reaktionsgefäß übergeführt und auf die dort eingebrachten Reagenzien wirken gelassen, die dann die Abhängigkeit ihrer Färbung von der CO-Menge erkennen ließen.

Tabelle 1. *Empfindlichkeit des Kohlenoxydnachweises.*

Eingeführte Menge CO		Ausfall der Reaktion		
in mm^3	in γ	Palladium(II)-chloridpapier	Phosphormolybdänsäure	
0,0	0	negativ	negativ	
2,3	3	schwache Graufärbung	schwach gelb-grün	
4,6	6	hellgrau	bläulich grün	
7,0	9	grau	grünstichiges Blau	
11,5	15	dunkelgrau	hellblau	
18,5	23	grauschwarz	tiefblau	
23,2	29	schwarzgrau	tiefblau	Reaktion schon in der Kälte
46,4	58	schwarz	ganz dunkles Blau	Reaktion schon in der Kälte

Diese Farbreaktionen werden, wie besondere Versuchsreihen zeigten, durch die Gegenwart von 1 ml Stickstoff nicht merklich beeinflußt,

[1] Roughton, F. J. W. and P. F. Scholander: Micro gasometric estimation of the bloodgases, I. Oxygen, J. Biol. Chem. **148**, 541—550 (1943) empfehlen als Reinigungsflüssigkeit eine 45%ige Harnstofflösung, die aber nach unseren Erfahrungen keinen wesentlichen Vorteil bietet.

dagegen stört, wie besondere Versuche zeigten, Sauerstoff erheblich, so daß seine Entfernung erforderlich ist.

Um die Empfindlichkeit des Kohlenoxydnachweises im Blut zu überprüfen, wurden Gemische von völlig mit Sauerstoff und völlig mit Kohlenoxyd gesättigtem Rinderblut verwandt. Die Sättigung erfolgte durch 24stündiges Schütteln des Blutes in einem mit O_2 bzw. CO gefüllten Gefäß, wobei von Zeit zu Zeit das Gas erneuert wurde.

Tabelle 2. *Empfindlichkeit des Kohlenoxydnachweises im Blut.*

Angewandtes Blutgemisch			Reagens		
O_2-Blut ml	CO-Blut ml	CO-Hb %	Palladiumpapier	Phosphormolybdänsäure	
5	0,0	0,0	negativ	negativ	
4,99	0,005	0,1	negativ-unsicher	gelb mit grünem Stich	
4,99	0,01	0,2	schwach grau	bläulich-grün	
4,97	0,025	0,5	grau	blau mit grünem Stich	
4,95	0,05	1,0	grauschwarz	rein blau-hellblau	
4,90	0,10	2,0	schwarzgrau	rein blau	
4,75	0,25	5,0	schwarz-grauschw.	tiefblau	Färbung beginnt bereits in der Kälte
4,50	0,50	10,0	schwarz	sehr tiefes Blau	

Die $PdCl_2$-Reaktion ist etwas weniger empfindlich, hat jedoch den Vorteil, daß sie zu haltbaren und im Bereich von 0,2—5% dauernd vergleichbaren Färbungen führt, während die der empfindlichen Phosphormolybdänsäure-Reaktion bei geringen Konzentrationen, vor allem im Licht, sich in wenigen Tagen ändern. Trotzdem ist letztere für quantitative Schätzungen vorzuziehen, da die Färbungen des $PdCl_2$-Papiers oft ungleichmäßig ausfallen.

Ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Schätzung des CO-Hb-Gehaltes im Blute wurde durch Prüfung von dem Untersucher unbekannten Blutgemischen erwiesen, wo in 2—5 ml bei einfachem Farbvergleich gefunden wurde: 0,1—0,2% statt 0,1%; 0,5—0,6% an Stelle von 0,5%; 1—1,25% statt 1% und um 5% anstatt 5%.

Im Blut einer der Einwirkung von CO-haltiger Luft ausgesetzten Frau wurde 3—4% CO-Hb erkannt, obwohl noch keine Störungen im Befinden aufgetreten waren und der chemische sowie der spektroskopische CO-Nachweis versagt hatten.

Bei zwei an Kohlenoxydvergiftung verstorbenen Personen war 5 Tage nach dem Tode in 0,2 ml Blut der CO-Nachweis zu erbringen und ebenso im Blute eines im Zusammenhang mit diesem Vorfall im gleichen Raum vergifteten Meerschweinchens.

Störungen des Nachweises.

Die Hauptfehlerquelle, die eintreten kann, ist der unbemerkte Zutritt von Spuren der Absorptionsflüssigkeit für Sauerstoff zum Reagens, wodurch sofort eine Blaufärbung auftritt.

Ebenso muß vermieden werden, die alkalische Dithionitlösung in das Gefäß C zur Blutlösung zu bringen, da dann reduzierend wirkende Dämpfe entstehen können. Jedoch werden diese von den geringen, im Gefäß B verbliebenen Resten nicht in genügender Menge hervorgebracht, wie der negative Ausfall der Reaktion im CO-Hb-freien Blut erweist.

Bei bereits angefaultem Blut tritt stets eine schwache Reaktion auf, die jedoch den Nachweis höherer Konzentrationen, mehr als 2%, nicht beeinträchtigt.

Eine genaue quantitative Bestimmung des CO-Gehaltes im Blutgas, vor allem die Ermittlung des Verhältnisses von CO zu O_2 ist leicht möglich, wenn anstatt des Reaktionsgefäßes eine Apparatur zur Mikro-Gasanalyse angeschlossen und das abgepumpte Gas hier weiter untersucht wird.

Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, Universität.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz (Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

Thioformamid in der quantitativen Analyse.

II. Die Bestimmung des Kupfers.

Von

E. Gagliardi und A. Loidl.

(Eingegangen am 6. November 1950.)

Die Fällung des Kupfers kann — ähnlich wie die des Arsens [1] — heiß und kalt vorgenommen werden. Man wird die Heißfällung wegen der kürzeren Zeitdauer vorziehen.

Bei Zugabe von genügend Thioformamid zur heißen, kupferhaltigen Lösung entsteht zunächst eine gelblichweiße Trübung, in salzsaurer Lösung ein weißer krystalliner Niederschlag. Beide gehen rasch in Kupfersulfid über, das nach kurzer Zeit zu filtrieren ist.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 0,1 n $CuCl_2$-Lösung werden 20—30 min zur quantitativen Fällung benötigt [2], demgegenüber ist die Fällung mit Thioformamid schon nach 3—5 min beendet. Der Niederschlag setzt sich meistens rasch grobflockig ab, die überstehende Flüssigkeit erscheint farblos. Das Kupfersulfid wurde nach dem Filtrieren in verdünnter, heißer Salpetersäure gelöst und das Kupfer in

der Lösung entweder nach der KCN-Methode [3] oder jodometrisch bestimmt. Auch die Wägung als CuO nach dem Glühen wurde zur Kontrolle angewandt. Alle Bestimmungen gaben gute Übereinstimmung mit Fehlern von 0,0 bis höchstens 0,6%. In den Filtraten der Sulfidfällung überzeugte man sich durch Prüfung mit Kaliumcyanoferrat (II) von der Vollständigkeit der Fällung.

Aus einer $CuCl_2$-Lösung ist Kupfersulfid bei Siedetemperatur quantitativ fällbar, wenn die Lösung an Salzsäure nicht stärker als 5 n ist. In Sulfatlösungen kann die Schwefelsäurekonzentration mindestens noch 6 n sein, ohne daß die quantitative Fällbarkeit beeinträchtigt wird. In salpetersaurer Lösung ist eine Säurekonzentration von 1 n noch zulässig.

Die Sulfidniederschläge aus mineralsaurer und essigsaurer Lösung sind sämtlich sehr gut filtrierbar und auch gut auswaschbar; insbesondere aus essigsaurer Lösung lassen sich die erhaltenen Niederschläge leicht und ohne nachzuwaschen aus dem Fällungsgefäß auf das Filter bringen. Kupfer fällt aus bis zu 10 n Essigsäure quantitativ aus.

Die Fällung aus ammoniakalischer Lösung ist auch bei Zusatz von viel Ammoniumsalz nur quantitativ, wenn man nach Zusatz des Thioformamids 12 Std bei Zimmertemperatur stehen läßt. Wird die Fällung in der Hitze vorgenommen, oder hält man die angegebene Frist nicht ein, so ergeben sich zu niedrige Resultate, die Fällung ist also unvollständig.

Wir überzeugten uns, daß die Kupfersulfidfällung auch beim Einleiten von H_2S in ammoniakalische, ammoniumsalzhaltige Kupferlösung sowohl bei Zimmertemperatur als auch in der Siedehitze unvollständig ist. Die Abscheidung mit H_2S wird auch nicht quantitativ, wenn man bis zum Filtrieren 3 Std stehen läßt.

Versuche.

Lösungen: Thioformamid wurde wie früher in ca. 10%iger wäßriger Lösung angewendet. Das zur quantitativen Kupferfällung jeweils notwendige Reagensvolumen ist in den Tabellen angegeben. Für die Fällungsversuche dienten wäßrige Lösungen von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ bzw. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$, deren Kupfergehalt elektrolytisch, jodometrisch oder (für die Chloridlösung) durch Wägung als CuSCN festgestellt wurde.

Fällung aus schwefelsaurer Lösung. $CuSO_4$-Lösung wurde mit H_2SO_4 bis zu der in Tab. 1 angegebenen Konzentration versetzt. Dann erhitzte man auf 80—90°, versetzte mit dem ebenfalls in der Tabelle verzeichneten Volumen Thioformamidlösung und rührte mit einem Glasstab. Bei Zugabe des Fällungsmittels entsteht zunächst eine weiße Trübung, die rasch gelb, braun und schließlich schwarz wird. Die Fällung ist nach 2—3 min quantitativ. Der Sulfidniederschlag wird unter Verwendung eines Weißbandfilters abfiltriert, kurz mit kaltem Wasser gewaschen, mit dem Filter naß verascht und geglüht. Das gebildete CuO wurde gewogen, dann zur Kontrolle in verd. HNO_3 heiß gelöst, mit H_2SO_4 bis zum Vertreiben der

Salpetersäure eingeengt, mit Wasser verdünnt und nach DE HAEN-LOW von tiefblau auf elfenbeinfarben titriert. In einigen Versuchen wurde auch — wie früher angegeben — nach der KCN-Methode gearbeitet.

Tabelle 1. *Fällung des Kupfers mit Thioformamid aus schwefelsaurer Lösung als Sulfid.*

mg Cu		Differenz		Norm. H_2SO_4	Thioformamidlösung ml
gegeben	gefunden	in mg	in %		
15,5	15,6	+ 0,1	+ 0,64	1	0,7
46,5	46,6	+ 0,1	+ 0,22	1	2,0
80,7	80,8	+ 0,1	+ 0,12	1	3,5
99,3	99,5	+ 0,2	+ 0,20	1	4,8
139,7	139,7	0,0	0,00	1	6,0
198,2	198,4	+ 0,2	+ 0,10	1	8,5
62,1	62,2	+ 0,1	+ 0,16	0,5	3,0
62,1	62,3	+ 0,2	+ 0,32	0,75	3,0
62,1	62,2	+ 0,1	+ 0,16	1,0	3,0
62,1	62,1	0,0	0,00	2,0	3,0
62,1	62,2	+ 0,1	+ 0,16	5,0	3,0

Fällung aus salzsaurer Lösung. Man verwendete $CuCl_2$-Lösung, säuerte mit Salzsäure an, erhitzte und versetzte mit Thioformamidlösung. Das Sulfid bildet sich auch hier rasch, der Niederschlag flockt aus und ist nach kurzer Zeit filtrierbar. Gibt man das Fällungsmittel zu einer salzsauren Lösung von $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen in der Kälte, so bildet sich die früher erwähnte krystalline Verbindung, die sich aber beim Erwärmen unter Sulfidbildung zersetzt.

Tabelle 2. *Fällung des Kupfers mit Thioformamid aus salzsaurer Lösung als Sulfid.*

mg Cu		Differenz		Norm. HCl	Thioformamidlösung ml
gegeben	gefunden	in mg	in %		
24,6	24,7	+ 0,1	+ 0,41	0,5	1,0
50,4	50,5	+ 0,1	+ 0,20	0,5	2,0
87,2	87,1	— 0,1	— 0,11	0,5	3,5
124,6	124,6	0,0	0,00	0,5	5,5
183,9	183,8	— 0,1	— 0,05	0,5	7,5
220,4	220,6	+ 0,2	+ 0,09	0,5	9,0
64,8	64,9	+ 0,1	+ 0,15	0,75	3,0
64,8	64,8	0,0	0,00	1,0	3,0
64,8	64,7	— 0,1	— 0,15	2,0	3,0
64,8	64,8	0,0	0,00	5,0	3,0

Fällung in salpetersaurer Lösung. $Cu(NO_3)_2$-Lösung wurde mit stark verdünnter Salpetersäure angesäuert und abwechselnd zwischen 60° bis Siedehitze mit Thioformamidlösung versetzt. Die Fällung ist auch hier wie bei den Fällungen aus salzsaurem und schwefelsaurem Medium rasch quantitativ. Bemerkenswert ist hier, daß im Gegensatz zur Bestimmung mit Thioacetamid[4] die Fällung aus 1 n salpetersaurer Lösung in der Hitze noch quantitativ ist. Bei einer Säurekonzentration von 2 n ist bei einer Temperatur von 90° keine Fällung mehr eingetreten.

Tabelle 3. *Fällung des Kupfers mit Thioformamid aus salpetersaurer Lösung als Sulfid.*

mg Cu		Differenz		Norm. HNO_3	Thioformamid-lösung ml
gegeben	gefunden	in mg	in %		
20,8	20,7	— 0,1	— 0,48	0,2	0,8
48,3	48,4	+ 0,1	+ 0,21	0,2	2,0
90,3	90,2	— 0,1	— 0,11	0,2	3,8
130,9	130,9	0,0	0,00	0,2	6,0
162,2	162,3	+ 0,1	+ 0,06	0,2	7,0
208,0	208,2	+ 0,2	+ 0,10	0,2	8,0
83,2	83,2	0,0	0,00	0,4	3,6
83,2	83,1	— 0,1	— 0,12	0,6	3,6
83,2	83,3	+ 0,1	+ 0,12	0,8	3,6
83,2	83,2	0,0	0,00	1,0	3,6

Fällung aus ammoniakalischer Lösung. Man versetzte $CuSO_4$-Lösung mit Ammoniak, gab reichlich Ammoniumsalz zu und pipettierte genügend Thioformamidlösung dazu. Zunächst entsteht ein lichtbrauner Niederschlag, der bald in dunkelbraun übergeht und schließlich schwarzes Kupfersulfid ergibt. Man ließ 12 Std bei Zimmertemperatur stehen, filtrierte durch ein quantitatives Filter und wusch mit ammonsalzhaltigem Wasser nach. Das Sulfid wurde — wie beschrieben — in HNO_3 gelöst und titriert. Wir erhielten nur bei dieser Arbeitsweise brauchbare Resultate. Fällte man in der Hitze oder hielt man bei der Kaltfällung die angegebene Wartezeit nicht ein, so war im Filtrat des Sulfidniederschlages beim Ansäuern stets das Auftreten von orangerotem Kupferpolysulfid zu beobachten.

Tabelle 4. *Fällung des Kupfers mit Thioformamid aus ammoniakalischer Lösung als Sulfid und Bestimmung durch nachfolgende Titration.*

mg Cu		Differenz		Thioformamid-lösung ml
gegeben	gefunden	in mg	in %	
30,5	30,4	— 0,1	— 0,33	1,5
61,0	60,9	— 0,1	— 0,16	3,0
91,5	91,5	0,0	0,00	4,5
122,5	121,8	— 0,2	— 0,16	6,0
183,0	182,7	— 0,3	— 0,16	9,0

Fällung aus essigsaurer Lösung. Um eine rasch durchführbare Trennung Cu — As (V) in Form der Sulfide zu erreichen, wurde die Fällung aus essigsaurer Lösung erprobt. Angesäuerte Kupfersulfatlösung wurde erhitzt und mit Thioformamid versetzt; das Sulfid fällt rasch quantitativ und läßt sich sehr gut filtrieren. Die Fällung war in einer Lösung, die an Essigsäure 10 n gemacht wurde, noch quantitativ. Die Resultate sind keinesfalls schlechter als die Fällungen aus mineralsaurer Lösung, so daß Beleganalysen nicht eigens angeführt werden.

Zusammenfassung.

Es wird die Fällung des Kupfers als Sulfid aus mineralsaurer und essigsaurer Lösung mit Thioformamid beschrieben. Der Niederschlag von Kupfersulfid bildet sich rasch, er ist gut filtrierbar und gestattet

somit ein rasches quantitatives Arbeiten. Auf weitere Vorzüge des Arbeitens mit Thioformamid gegenüber der Fällung mit Schwefelwasserstoff ist bereits in der ersten Mitteilung hingewiesen worden. Die Fällung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung ist weniger günstig als die aus saurer Lösung. Zwischen Fällung und Filtration muß eine Wartezeit von 12 Std eingelegt werden.

Literatur.

[1] Gagliardi, E., und A. Łoidl: diese Z. **132**, 33 (1951). — [2] Brennecke, E.: H_2S als Reagens in der quantitativen Analyse. Stuttgart: F. Enke. — [3] Treadwell, F. P.: Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Bd. Quant. Analyse, 11. Aufl., S. 630. — [4] Flaschka, H., und H. Jakobljevich: Diss. Univ. Graz 1950. — Anal. Chim. acta im Druck.

Dr. E. Gagliardi, Graz, Universitätsplatz 1.

Aus dem Institut für Festkörperforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Eine einfache und empfindliche Nachweisreaktion für seltene Erden.

Von

Otto Neunhoeffer.

(Eingegangen am 2. Oktober 1950.)

Ein Wismutnachweis, den I. Donau[1] angegeben hat, beruht darauf, daß Calciumcarbonat, das mit Spuren von Wismut imprägniert wurde, nach dem Ausglühen und Wiedererkalten beim Berühren des unteren Saumes einer kleinen Wasserstoff-Flamme mit kornblumenblauer Farbe aufleuchtet. Antimon bzw. Mangan an Stelle von Wismut geben grünblaues bzw. gelbes Leuchten. Von O. Neunhoeffer[2] wurde gezeigt, daß die Wasserstoff-Flamme als Elektronenquelle dienen kann und daß die Donausche Reaktion auf der Anregung der Luminescenz von mit Wismut aktiviertem Calciumoxyd durch Elektronen beruht. Weiter ergab sich hierbei, daß alle durch langsame Elektronen zur Luminescenz anregbaren Substanzen, wenn sie einigermaßen temperaturbeständig sind, an der Wasserstoff-Flamme zum Leuchten angeregt werden können.

Auf Grund dieser Erkenntnis lassen sich sehr einfache und empfindliche analytische Nachweisreaktionen ausarbeiten. Als Grundsubstanz zur Aufnahme von Elementen, deren analytischer Nachweis in dieser Weise beabsichtigt ist, und die daher als Aktivatoren von Luminescenz-

[1] Monatsh. f. Chem. **34**, 949 (1913).
[2] Z. physik. Chem.: (Im Druck).

präparaten dienen sollen, eignet sich bei der Reaktion an der Wasserstoff-Flamme Calciumoxyd besonders gut, da es durch Glühen von Calciumcarbonat verhältnismäßig leicht frei von störenden Anionen und Kationen zu erhalten ist. Als störende Anionen sind insbesondere die Halogene zu betrachten, da sie zur Verflüchtigung von Metallsalzen in der Wasserstoff-Flamme Anlaß geben, wodurch dieselbe ihre Eigenschaft, als Elektronenquelle dienen zu können, weitgehend verliert; aus demselben Grund stören von den Kationen Alkalimetalle.

Nach den Angaben der Literatur über die Luminescenzfähigkeit von mit seltenen Erden aktivierten Calciumverbindungen[1] war mit einiger Sicherheit damit zu rechnen, daß die Anregung von mit seltenen Erden aktiviertem Calciumoxyd am Saum der Wasserstoff-Flamme zu analytisch verwertbaren Luminescenzerscheinungen führen würde. Die Versuche ergaben, daß ein Nachweis der seltenen Erden auf diese Weise nicht nur besonders einfach, sondern auch ganz ungewöhnlich empfindlich ist. Die Empfindlichkeit zeigt sich sehr deutlich darin, daß es kaum käufliche Calciumpräparate gibt — auch mit der Bezeichnung zur Analyse — die sich auf Grund dieser Nachweisreaktion als frei von seltenen Erden erweisen. Auch in allen natürlichen Vorkommen von Calciumcarbonat, ob es sich nun um Eierschalen, Kreide oder Marmor handelt, lassen sich mit dieser Methode seltene Erden nachweisen[2].

Während Donau seinen Nachweis in der Weise durchführt, daß Calciumcarbonat in die zu prüfende Lösung eingetragen wird, auf dem sich dann das Wismut niederschlägt, halten wir es für zweckmäßiger, der zu prüfenden Lösung Calciumnitrat zuzusetzen und dann mit Ammoniumcarbonat zu fällen. Der so hergestellte Niederschlag ist fast ebenso gut zu filtrieren und auszuwaschen, wie bei der direkten Verwendung von Calciumcarbonat, er enthält aber die nachzuweisende Substanz mit größerer Sicherheit und meist auch in günstigerer Verteilung als die nach Donau hergestellten Präparate. Im allgemeinen haften unsere Niederschläge auch besser als die Donauschen Präparate an dem Stäbchen, an dem sie in die Flamme eingeführt werden. Einem Mangel in dieser Richtung kann man durch Tränken des Präparates mit Calciumnitratlösung abhelfen; gelegentlich kann es hierdurch allerdings zu einer Minderung des Luminiscenzvermögens kommen.

Die Befreiung der Calciumnitratlösung von den letzten Spuren seltener Erden wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen in der Weise durchgeführt, daß man eine Fällung von Eisen(III)-hydroxyd in der Calciumnitratlösung erzeugte. Da jedoch Eisen(III)-hydroxyd in starker Calciumnitratlösung hartnäckig kolloidal bleibt, ist mindestens fünfmalige Fällung von etwa 2% des Calciumgehaltes der verwendeten

[1] siehe z. B. Gmelin: Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl. Bd.3.

[2] siehe auch V. M. Goldschmidt: J. chem. Soc. **1937**, 667.

Lösung mittels Ammoniumcarbonat notwendig, um das zugesetzte Eisen und damit auch die seltenen Erden restlos zu entfernen.

Zu einer Nachweisreaktion für seltene Erden verwenden wir in der Regel von der so vorbereiteten Calciumnitratlösung eine Menge, die ungefähr 1 g Calcium entspricht und vermischen sie mit der Lösung der zu prüfenden Substanz, die nach Möglichkeit von Schwermetallen befreit ist. Man fällt dann in der üblichen Weise mit Ammoniumcarbonat und wäscht den Niederschlag durch Dekantieren und auf dem Filter gründlich aus.

Zur Erzeugung der Wasserstoff-Flamme entnimmt man den Wasserstoff zweckmäßigerweise einer Stahlflasche. Eine Höhe der in Luft brennenden Flamme von etwa 10 mm hat sich als zweckmäßig erwiesen. Als Brenner verwendeten wir in der Regel einen Bunsenbrenner, dessen Oberteil abgeschraubt war, so daß die Flamme direkt auf der Ausströmdüse aufsaß. Ebenso zweckmäßig ist ein zu einer Spitze ausgezogenes Quarzrohr. Auf alle Fälle muß vermieden werden, daß die Flamme irgendeine Färbung zeigt.

Man glüht die Probe des zu untersuchenden Präparates an einem Magnesiastäbchen oder in einer Platinöse im Oberteil der Flamme ungefähr 2 min kräftig aus, läßt 2—3 min erkalten und berührt dann den unteren Saum der Flamme, worauf sich sofort oder nach mehrmaliger Wiederholung des Berührens die für die jeweils vorhandene Substanz charakteristische Luminescenzerscheinung zeigt. Sind mehrere Substanzen vorhanden, so zeigen sich die einzelnen Luminescenzerscheinungen häufig an verschiedenen Stellen des Präparates oder nacheinander, da es für jede Art der Aktivierung ein Temperaturoptimum gibt und sich das Präparat bei der Berührung ungleichmäßig erwärmt. Da das Leuchten der mit seltenen Erden aktivierten Präparate ganz allgemein eine fahle Färbung zeigt, empfiehlt es sich, in einem verdunkelten Raum zu arbeiten, was beispielsweise beim Wismutnachweis nicht notwendig ist.

Auf ihre Fähigkeit, als Aktivatoren von Calciumoxyd wirksam zu werden, wurden Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Dysprosium und Thulium geprüft[1]. In jedem Falle ergab sich starke Luminescenz. Beim Yttrium wurde die Empfindlichkeit der Reaktion bestimmt. Bei einem Verhältnis von Ca; Y von 1; 10^{-8} ist das Yttrium unter günstigen Bedingungen noch nachzuweisen. Da man mit 0,1 g des Präparates noch reichlich auskommt, sind mit dieser Reaktion 10^{-9} g Yttrium noch nachweisbar. In Beziehung auf die obere Konzentrationsgrenze ist der Nachweis wenig empfindlich, jedoch wird man über 1 % seltene Erden im $CaCO_3$ nach Möglichkeit vermeiden.

[1] Die zu dieser Untersuchung notwendigen Präparate verdanke ich der Güte des Herrn Kollegen Thilo, dem ich auch an dieser Stelle vielmals danken möchte.

Diese enorme Empfindlichkeit erschwert naturgemäß den Einzelnachweis der seltenen Erden, denn die Trennung derselben bis zu einem Reinheitsgrad, der dieser Empfindlichkeit entspricht, dürfte bis jetzt nur selten geglückt sein. Daher können mit Ausnahme des Yttriums die Farben der Luminescenzstrahlung auch nur mit einigem Vorbehalt angegeben werden. Sie waren beim

Yttrium	fahl blauviolett
Lanthan	ziegelrot
Cer	gelbgrün
Praseodym	rot
Neodym	orangenrot
Samarium	gelbgrün
Dysprosium	fahlgrün
Thulium	gelbgrün

Selbstverständlich ließe sich bei systematischer Herabsetzung der Konzentration der Einfluß von Verunreinigungen weitgehend ausschließen, wodurch man zu einem besser differenzierten Nachweis der einzelnen seltenen Erden kommen könnte. Dabei müßte die gegenseitige Beeinflussung der Aktivierung vermutlich berücksichtigt werden[1]. Wir beabsichtigen jedoch nicht, die Untersuchungen in dieser Richtung weiterzuführen, sondern möchten anregen, daß sie von einem Fachgenossen, der sich eingehend mit der Chemie der seltenen Erden beschäftigt, weiter ausgebaut werden.

Prof. Dr. O. Neunhoeffer, Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70.

Aus dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Quantitative polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan.

Von

H. Hasselbach und K. Schwabe.

Mit 11 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. Oktober 1950.)

Nachdem während des Krieges gleichzeitig in Frankreich und England die insekticide Wirkung der Hexachlorcyclohexane untersucht und festgestellt worden war, daß von den damals bekannten 4 Isomeren,

[1] G. Urbain: Ann. de. chim. [8] **18** (1909).

deren Gemisch schon FARADAY* im Jahre 1824 hergestellt hatte, das γ-Isomere mit seinem Schmelzpunkt von 112,5° um mehrere Größenordnungen wirksamer ist gegenüber Insekten als die anderen Isomeren[2], wurden die Produkte der Photochlorierung des Benzols unter dem Namen Gammexan und vielen speziellen Firmenbezeichnungen in wachsendem Umfang zur Schädlingsbekämpfung verwendet, und es bestand ein Interesse daran, den Gehalt der isomeren Gemische an dem hochwirksamen γ-Hexachlorcyclohexan rasch und sicher bestimmen zu können. Da es sich naturgemäß in Mischungen mit seinen Isomeren chemisch nicht identifizieren läßt, wurden vor allem in Amerika und England physikalisch-chemische Analysenmethoden ausgearbeitet.

Durch sorgfältige Untersuchungen des Ultrarotspektrums haben DAASCH[3] einerseits und KAUER[4] und Mitarbeiter andererseits nicht nur ein weiteres Isomeres (ε) ermittelt, sondern auch festgestellt, daß jedes Isomere mindestens eine Absorptionsbande in einer Spektralgegend hat, in der die anderen verhältnismäßig durchlässig sind. Das Absorptionsmaximum des γ-Isomeren liegt bei 11,81 und 14,53μ, infolgedessen ist es möglich, durch Aufnahme des Ultrarotspektrums mit einem Spektrographen hohen Auflösungsvermögens den Gehalt an den verschiedenen Isomeren aus der Intensität der verschiedenen Absorptionsmaxima zu bestimmen. Die Methode des Ultrarotspektrums gilt in Amerika wohl noch immer als die zuverlässigste. Die umfangreiche kostspielige Apparatur wird aber nur wenigen Laboratorien zur Verfügung stehen.*

Daher haben BOWEN und POGORELSKIN[5] ein kryoskopisches Verfahren zur Ermittlung des γ-Gehaltes im Anschluß an einen Vorschlag von HALLER[6] und Mitarbeitern ausgearbeitet, bei dem die Schmelzpunkterniedrigung von reinem γ durch eine Probe der zu prüfenden Substanz gemessen und darauf der γ-Gehalt des zu untersuchenden Stoffes berechnet wurde. (Abgesehen davon, daß für jede Bestimmung nach diesem Verfahren 10 g reines γ-Isomeres erforderlich sind, erscheint dieses Verfahren auch insofern bedenklich, als nach der von KORDES[7] aufgefundenen Beziehung über den eutektischen Punkt von Gemischen

Ta = Schmelzpunkt A
Tb = „ B
Te = „ Eutektikum
x_a = Molenbruch A
x_b = „ B

$$\frac{Te - Ta}{Te} : \frac{Ta - Te}{Tb} = \frac{x_a}{x_b}$$

mindestens 6 Mischungsverhältnisse der 4 Isomeren α, β, δ, ε, möglich sind, deren eutektischer Punkt genau beim Schmelzpunkt des reinen γ-Isomeren liegt. Es kommt hinzu, daß technische Gemische auch

* Inzwischen wurden auch Ramanspektroskopische Analysenverfahren entwickelt (vgl. H. LUTHER, F. LAMPE, J. GOUBEAU und B. W. RODEWALD, Z. Naturforsch. **5a**, 34 (1950); vgl. diese Z. **131**, 220 (1950).

Verunreinigungen an höherchlorierten Produkten und an kernchlorierten Benzolen enthalten.)

Von La Clair[8] wurde ein Verfahren zur Bestimmung des γ-Gemisches ausgearbeitet, dem die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des γ-Isomeren zugrunde liegt. Eine Probe der zu untersuchenden Substanz wird mit alkoholischer Kalilauge bei 0° 15 min, eine zweite Probe 50 min in der gleichen Weise behandelt. Das dabei abgespaltene Chlor wird titriert, und die Differenz zwischen den beiden Werten, einmal bei 15 min Einwirkung, das andere Mal bei 50 min Einwirkung, ergibt, multipliziert mit einem empirischen Faktor (8) und vermindert um 8,20 den γ-Gehalt angeblich mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$. Bei Untersuchungen, die wir nach diesem Verfahren durchgeführt haben, stellten wir bei ein und demselben Präparat Schwankungen des γ-Gehaltes bis zu 50% fest.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des γ-Gehaltes stammt von Aepli, Munter und Gall[9]. Es wird dabei das Verfahren der sogenannten Verteilungschromatographie angewendet, wobei als bewegliches Lösungsmittel Nitromethan und als nicht bewegliches n-Hexan, das mit Nitromethan gesättigt ist, Verwendung findet. Die Adsorption erfolgt an einer Aluminiumoxydsäule, es wird in etwa 30—40 Fraktionen eluiert und in den vereinigten γ-haltigen Fraktionen durch Abdampfen des Lösungsmittels der γ-Gehalt bestimmt. Dabei werden solche Fraktionen, die beim Abdampfen des Lösungsmittels ölige Produkte liefern, verworfen. Da nach unseren Erfahrungen sich aus diesen öligen Produkten meistens noch erhebliche Mengen γ auskrystallisieren lassen, sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte nicht sehr zuverlässig, zumal keine Möglichkeit besteht zu prüfen, inwieweit eine vollständige Elution stattgefunden hat.

Es ist versucht worden, das γ-Isomere polarographisch neben den anderen Hexachlorcyclohexanen zu identifizieren. Zuerst haben wohl Ingram und Southern[10] mitgeteilt, daß das γ-Isomere allein eine polarographische Stufe zeigt, nachdem vorher schon Keller[11] die Ausbildung einer solchen Stufe bei Hexachlorcyclohexan bekanntgegeben hatte, ohne aber mitzuteilen, ob es durch ein bestimmtes Isomeres verursacht sei. Ingram und Southern[10] arbeiten in 50%igem Alkohol mit 1%igem Kaliumjodid als Leitelektrolyt unter Zusatz von etwas Gelatine zur Unterdrückung der Maxima. Es wird in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre gemessen, die Konzentration des γ-Isomeren, das in absolutem Alkohol gelöst wird, beträgt 0,005—0,04% in der Grundlösung. Das Halbstufenpotential liegt bei — 1,35 Volt, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode.

Ein weiteres polarographisches Verfahren beschreibt Dragt[12], der mit einem Leeds-Northrup Elektrochemographen arbeitet. Er verwendet als Lösungsmittel für das Isomeren-Gemisch Aceton und Wasser,

das Polarogramm selbst wird in einer Lösung von Kaliumchlorid in wäßrigem Alkohol aufgenommen, dem noch Acetat als Puffer und Tischlerleim zur Unterdrückung der Maxima zugesetzt wird. Die Reduktionsstufe wird zu — 1,7 Volt gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode, die Genauigkeit der Bestimmung des γ-Gehaltes mit $\pm$ 0,5% angegeben. Es soll schon an dieser Stelle bemerkt werden, daß man diese Genauigkeit wohl erreichen kann bei der Untersuchung von Gemischen der Isomeren ohne weitere Verunreinigungen. Bei technischen Gemischen, die auch noch andere Chlorkohlenwasserstoffe enthalten, ist die Genauigkeit der γ-Bestimmung mindestens 5 mal kleiner, beträgt also $\pm$ 2—3%. Auch Dragt gibt an, daß nur das γ-Isomere an der Quecksilbertropfelektrode reduziert wird. Aus einer Notiz von v. Stakkelberg[13] ist weiter zu entnehmen, daß auch H. J. Antweiler bei der polarographischen Untersuchung von Hexachlorcyclohexan nur eine Stufe für das γ-Isomere gefunden hat.

Wir haben nun vor $2\frac{1}{2}$ Jahren das polarographische Verhalten der verschiedenen Hexachlorcyclohexane ohne Kenntnis und unabhängig von den eben beschriebenen Verfahren zu studieren begonnen[14]. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse weichen zum Teil von denen der anderen Autoren ab, außerdem bietet vielleicht das von uns gewählte Verfahren zur quantitativen polarographischen Bestimmung gewisse Vorteile, zumal es auch für die Untersuchung technischer Gemische geeignet ist.

Zunächst wurde die Reduktion der reinen Isomeren an der Quecksilbertropfelektrode in Äthanol mit Tetraäthylammoniumjodid als Leitelektrolyt und in Wasserstoffatmosphäre untersucht. Es wurde ein Siemens Polarograph mit lichtelektrischem Verstärker und Tintenschreiber, zum Teil aber auch der bekannte Heyrovskysche Polarograph mit photographischer Registrierung der Stromspannungskurve verwendet. Für die Hexachlorcyclohexane dient als Lösungsmittel stets 96%iger Äthylalkohol. Die 3 wichtigsten Isomeren zeigen in dieser Lösung alle 3 gut ausgebildete Stufen. Das Halbstufenpotential für α liegt bei — 2,02 Volt, für β bei — 2,15 Volt und für γ bei — 1,61 Volt gemessen gegen die n-Kalomelelektrode, wenn der Elektrolyt 0,1 m Tetraäthylammoniumjodid in 80%igem Äthanol ist, die Tropfzeit pro Quecksilbertropfen 0,8 sec beträgt und bei Zimmertemperatur bei einer Galvanometerempfindlichkeit von 100 μ Endausschlag gemessen wird. Daß die anderen Autoren die Reduktionsstufen des α- und β-Isomeren nicht gefunden haben, ergibt sich aus dem sehr unedlen Reduktionspotential, das schon sehr dicht beim Reduktionspotential des von ihnen verwendeten Leitelektrolyten liegt. Das Halbstufenpotential des γ-Isomeren ist abhängig von seiner Konzentration, der Alkoholkonzentration des Leitelektrolyten, der Quecksilbertropfgeschwindigkeit, dem Zusatz von Tylose oder Gelatine zur Unterdrückung der Maxima

und der Temperatur, aber unabhängig vom Zusatz seiner Isomeren. Es wird unedler mit zunehmender Konzentration des γ-Isomeren, mit steigender Alkoholkonzentration des Leitelektrolyten, Erhöhung der Quecksilbertropfgeschwindigkeit und dem Zusatz von Tylose oder Gelatine. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt eine Verschiebung nach positiveren Werten[15]. Die Stufenhöhe ist unter gleichen Bedingungen proportional der Konzentration von γ (Polarogramm 1). Sie steigt außerdem mit der Temperatur, mit der Erhöhung der Tropfgeschwindigkeit und steigendem p_H-Wert. Es wurde in einem p_H-Bereich von 7,8 gearbeitet. Anstelle von Tetraäthylammoniumjodid in 80%igem Alkohol wurde auch Lithiumchlorid in 50%igem Alkohol verwendet. Bei dem ersten Leitelektrolyten sind die γ-Stufen höher als in Lösungen gleicher Konzentration mit Lithiumchlorid. Versuche mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid in 50%igem Alkohol ergaben für Ammoniumchlorid zu niedrige, für Kaliumchlorid zu schlecht ausgebildete Stufen, besonders in technischen Gemischen. Eine Unterdrückung der Maxima war nicht erforderlich, da sie wahrscheinlich infolge kleinster Mengen Kolloidsubstanz aus dem Zellstoffstopfen der Kalomelelektrode nicht störend auftraten.

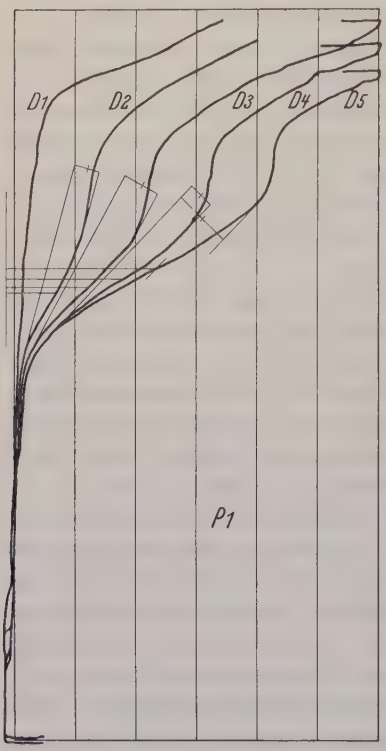

Abb. 1. *Polarogramm 1.* D 1 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,2 ml γ h 17 mm; D 3 0,4 ml γ h 28 mm; D 4 0,6 ml γ h 39 mm; D 5 0,8 ml γ h 50 mm; E = 30 μ A, Zimmertemperatur.

Die Untersuchungsmethode bei Hexachlorcyclohexangemischen war folgende: Das Untersuchungsgefäß hatte ein Volumen von etwa 10 ml und war mit Bodenablauf sowie kleinen Stutzen für Gaseinleitung, Gasableitung, die Tropfelektrode und die Normalelektrode versehen. Die Tropfgeschwindigkeit betrug etwa 1 Tropfen je Sekunde, als Anode diente eine Normal-Kalomelelektrode (so daß alle Potentialwerte sich auf diese Elektrode beziehen). In das Gefäß wurden etwa 7 ml 0,1 m Tetraäthylammoniumjodid-Lösung als Leitelektrolyt eingefüllt und die Luft mit Wasserstoff verdrängt. Nach Aufzeichnung des Polarogrammes für den Leitelektrolyten wurden zuerst 0,4 ml einer 0,5%igen γ-Lösung in 96%igem Alkohol und anschließend je 0,2 ml einer 0,5%igen Lösung von α und β zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurden nach Vertreiben des Luftsauerstoffes die Polarogramme aufgezeichnet.

Weder α noch β erhöht die Stufe des reinen γ-Isomeren (Polarogramm 2). (Konzentration des γ in der Lösung 0,005—0,02%). Infolgedessen konnte erwartet werden, daß eine quantitative Bestimmung des γ-Isomeren in Mischung mit α und β möglich ist. Solche Mischungen werden in der Weise untersucht, daß nach Aufzeichnung des Polarogrammes für den Leitelektrolyten 2 mal je 0,2 ml des 0,5%igen Gemisches und anschließend 0,2 ml einer reinen 0,5%igen γ-Lösung zugesetzt werden. Die nach jedem Zusatz aufgezeichneten Diagramme zeigen 2 deutlich getrennte Stufen, bei — 1,29 Volt die γ-Stufe und bei annähernd -2 Volt eine gemeinsame Stufe von α und β. Das Halbstufenpotential wurde nach der Tangentenmethode ermittelt, der γ-Gehalt der Mischung (x) errechnet sich aus den Halbstufenhöhen der Mischung h_x und der Erhöhung bei einem Zusatz einer bekannten Menge des reinen γ-Isomeren (Δ h) nach

$$x = \frac{100 \cdot h_x \cdot b}{a \cdot \Delta h},$$

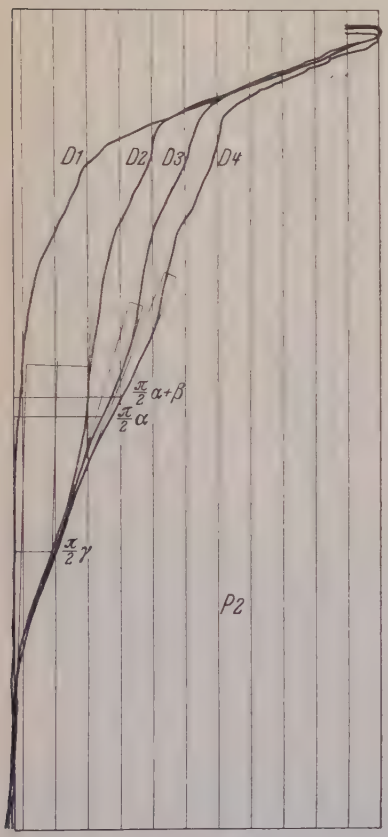

Abb. 2.

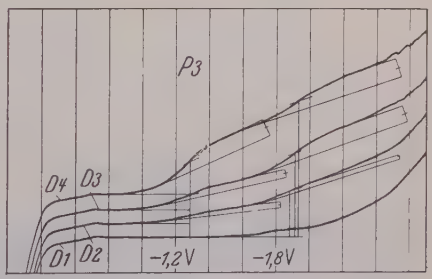

Abb. 3.

Abb. 2. *Polarogramm 2.* D 1 7 ml 0,1 m Tetraäthylammoniumjodid-Lösung in 80%igem Äthanol; D 2 0,4 ml γ; D 3 0,4 ml γ, 0,2 ml α; D 4 0,4 ml γ, 0,2 ml α, 0,2 ml β; E = 100 μ A, Zimmertemperatur.

Abb. 3. *Polarogramm 3.* D 1 11 ml 0,1 m Tetraäthylammoniumjodid-Lösung in 80%igem Äthanol; D 2 0,2 ml Gemisch α, β, γ 1 : 1 : 1 (0,25%ig); D 3 0,4 ml Gemisch; D 4 0,4 ml Gemisch, 0,2 ml γ (0,25%ig); E = 1 : 300, 50° C; h_x = 2 mm, Δ h = 6 mm x $\Rightarrow \frac{100 \cdot 1}{3}$ = 33% γ.

wenn a ml der c g/l Gemisch enthaltenden Lösung und b ml einer Lösung zugesetzt werden, die c g/l reines γ-Isomere enthält (Polarogramm 3). Eine andere Möglichkeit, die γ-Form im Gemisch mit ihren Isomeren α und β zu bestimmen, ist die, als Leitelektrolyt anstelle von 0,1 m Tetra-

äthylammoniumjodid-Lösung in 80%igem Äthanol 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol zu verwenden, wobei wegen des unedleren Reduktionspotentials des Lithiums nur das γ-Isomere reduziert wird. Die Berechnung des γ-Gehaltes erfolgt wie schon beschrieben.

In der gleichen Weise läßt sich auch der γ-Gehalt in solchen technischen Gemischen bestimmen, die keine Verunreinigungen enthalten,

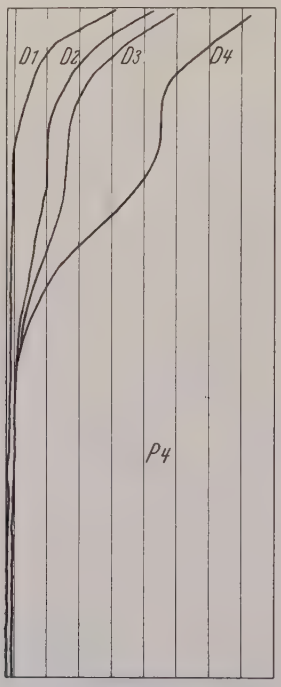

Abb. 4.

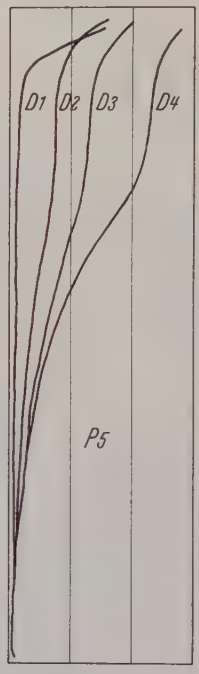

Abb. 5.

Abb. 4. *Polarogramm 4.* D 1 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,2 ml technisches Gemisch; D 3 0,4 ml technisches Gemisch; D 4 0,4 ml technisches Gemisch, 0,2 ml γ; E = 20μ A, Zimmertemperatur.

Abb. 5. *Polarogramm 5.* D 1 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,2 ml technisches Gemisch; D 3 0,4 ml technisches Gemisch; D 4 0,4 ml technisches Gemisch, 0,2 ml γ; E = 30 μ A, Zimmertemperatur.

deren Halbstufenpotential vor der reinen γ-Verbindung liegt. Meist wurde hier als Leitelektrolyt 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthylalkohol verwendet, da darin die γ-Stufe bei technischen Gemischen besser ausgebildet ist. Das Polarogramm eines technischen Gemisches, das keine vor dem γ-Isomeren reduzierbare Verbindungen enthält, zeigt Polarogramm 4. Die Auswertung erfolgt dann, wie schon besprochen, aus den Halbstufenhöhen.

Nun sind aber häufig in technischen Hexachlorcyclohexanen Produkte enthalten, die vor der γ-Stufe reduziert werden und deren Stufe so ausgedehnt ist, daß sie mit der γ-Stufe zu einem Kurvenzug verläuft. (Polarogramm 5). Zu diesen Verunreinigungen gehören in erster Linie die höherchlorierten Cyclohexane, unter denen die sehr häufig vorkommende Hepta-Verbindung besonders störend wirkt, da ihre ausgedehnte Stufe in den Anstieg der γ-Stufe hineinragt (Polarogramm 6). Es wurde deshalb versucht, die Hepta-Stufe soweit vorzuziehen, daß sie vor die γ-Stufe zu liegen kommt (Polarogramm 6a). Bei höheren Temperaturen (50° C war die günstigste) gelang dies soweit, daß es möglich war, bei dieser Temperatur eine Methode zur Bestimmung des γ-Isomeren auszuarbeiten, die ganz allgemein sowohl auf reine als auch auf technische γ-Verbindungen mit und ohne vorziehende Stufe anwendbar ist.

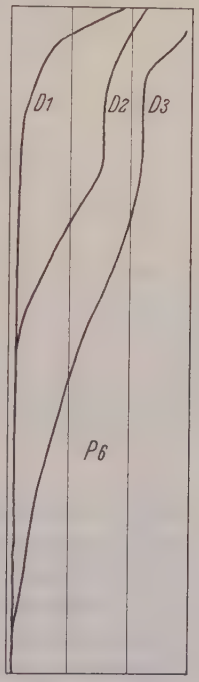

Abb. 6.

Abb. 7.

Abb. 6. *Polarogramm 6.* D 1 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,5 ml γ (0,25%ig); D 3 0,8 ml Hepta (0,25%ig); E = 30 μ A, Zimmertemperatur.

Abb. 7. *Polarogramm 6a.* D 1 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,2 ml γ (0,25%ig); D 3 0,4 ml Hepta (0,25%ig); E = 50 μ A, 50° C.

Um die Messungen bei höheren Temperaturen durchführen zu können, wurde das Elektrolysengefäß in ein Wasserbad aus Glas von ungefähr 12 cm Höhe und 12 cm ø gebracht, dessen Boden zu einem Tubus ausgezogen und mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen war. In diesen wurde das Elektrolysengefäß mit seinem Bodenablauf eingesetzt. Das Wasserbad wurde mit einem Heizdraht in einem ringförmigen Glasrohr am Boden des Gefäßes elektrisch beheizt und mit einem Kontaktthermometer konstant auf 50° C gehalten. In das Elektrolysengefäß wurden 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Alkohol gefüllt und nach Vertreiben des Luftsauerstoffes durch Wasserstoff die „leere Lösung" aufgezeichnet. Darauf wurden dem Elektrolyten wie bei der Bestimmung der γ-Form im Gemisch mit ihren Isomeren nacheinander zweimal je 0,2 ml einer 0,5%igen Lösung der zu untersuchenden Substanz in 96%igem Äthanol und anschließend 0,2 ml einer 0,5%igen reinen γ-Lösung zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurden nach Vertreiben des Luftsauerstoffes durch Wasserstoff die Polarogramme aufgezeichnet. Im Verlauf der Untersuchungen von annähernd 400 technischen Gemischen hat sich herausgestellt, daß es bei diesen unbedingt notwendig ist, den Eichzusatz von 0,2 ml einer 0,5%igen γ-Lösung *nach* der Aufzeichnung der einzelnen Diagramme

des technischen Gemisches zuzusetzen und nicht umgekehrt. Es wurde beobachtet, daß manche Verunreinigungen in technischen Gemischen die Stufe der reinen γ-Form derart verziehen, daß sich die Stufenhöhe der zugesetzten gleichen Menge des reinen γ-Isomeren bei jedem technischen Gemisch etwas ändert.

Bei der Auswertung kann nicht wie bei reinen Gemischen die Halbstufenhöhe von der Nullinie gemessen werden, sondern erst von −0,9 Volt an. Die Gründe dafür sind folgende:

1. Der Beginn des Anstieges der reinen γ-Stufe liegt bei ungefähr 0,9 Volt (je nach der Konzentration des γ, entsprechend der Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der γ-Konzentration) (siehe Polarogramme). Der Stufenanstieg vor −0,9 Volt rührt von Verunreinigungen her, die vor der γ-Verbindung reduziert werden.

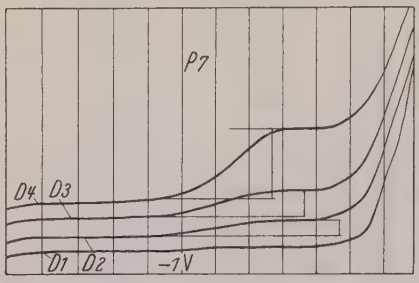

Abb. 8. *Polarogramm 7.* D 1 11 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,2 ml technisches Gemisch; D 3 0,4 ml technisches Gemisch; D 4 0,4 ml technisches Gemisch, 0,2 ml γ; E = 1 : 300, 50° C.

2. Die bei 50° C aufgezeichneten Polarogramme zeigen bei annähernd −0,9 Volt einen Knick zwischen der von Verunreinigungen herrührenden Vorstufe und dem Anstieg der γ-Stufe, der besonders in den gedrängteren Polarogrammen des Heyrovsky-Polarographen deutlich sichtbar wird. Auch die Lage des Knickes ist etwas von der γ-Konzentration abhängig (Abb. 8).

3. Bei einem Hepta-γ-Gemisch von 25 und 50% Hepta werden bei 50° C einwandfreie Werte für den γ-Gehalt bei Messung der Stufenhöhen ab −0,9 Volt erhalten (Abb. 9 und 10). Bei mehr als 50% Hepta muß die Stufenhöhe ab −1 Volt gemessen werden, dies dürfte aber praktisch nur selten vorkommen und läßt sich ohne weiteres aus der Stufenform erkennen (Abb. 11).

Der größte Teil unserer Untersuchungen an technischen Gemischen zeigt gute Übereinstimmung mit dem biologischen Test. Differenzen traten nur dann auf, wenn aus der Art des Stufenanstieges auf größere Mengen Hepta geschlossen werden konnte, da Hepta auch insekticid wirksam ist, wenn auch in geringerem Maße als γ. Die polarographisch gefundenen γ-Werte waren in diesen Fällen dementsprechend niedriger. Paralleluntersuchungen an technischen Gemischen nach unserer Methode und der polarographischen von Dragt[12] zeigten befriedigende Ergebnisse, während Kontrollbestimmungen nach der Verteilungschromatographie von Aepli, Munter und Gall[9] nicht ganz so gute Übereinstimmung aufwiesen, wahrscheinlich infolge der Nichtberücksichtigung der öligen Fraktionen, die noch erhebliche Mengen γ-Form enthalten.

Die Genauigkeit unserer polarographischen γ-Bestimmungsmethode beträgt bei Messungen von reinen Hexachlorcyclohexangemischen etwa $\pm$ 1%, bei technischen Gemischen, die noch vor dem γ-Isomeren reduzierbare Verbindungen enthalten, beträgt sie normalerweise $\pm$ 3%. Abschließend kann gesagt werden, daß bei einer Temperatur von 50° C (die höhere Temperatur bietet nicht nur bei technischen Gemischen mit Verun-

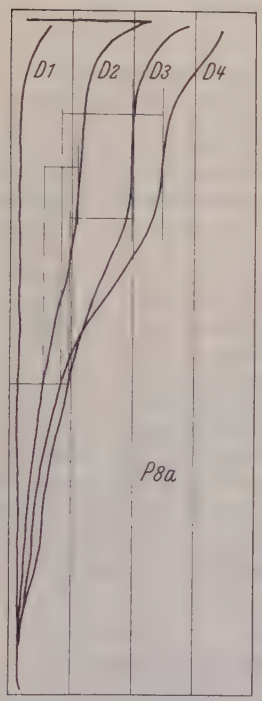

Abb. 9.

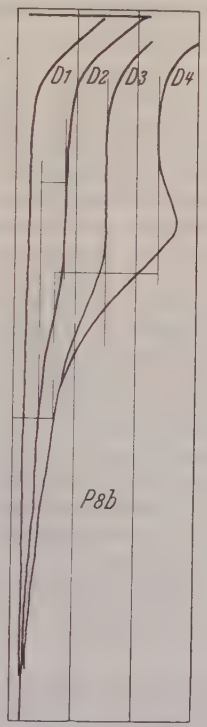

Abb. 10.

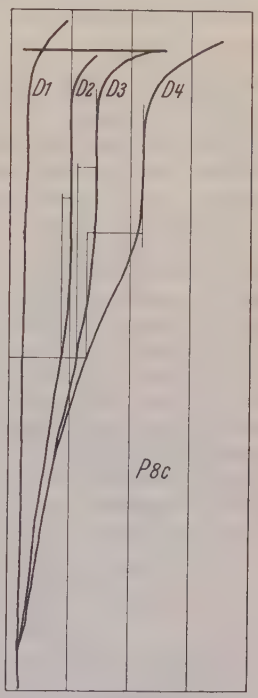

Abb. 11.

Abb. 9. *Polarogramm 8a.* D 1 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,2 ml Gemisch 75% γ, 25% Hepta; D 3 0,4 ml Gemisch; D 4 0,4 ml Gemisch, 0,2 ml γ; E = 50 μA, 50° C.

$$h_x = 9{,}4 \text{ mm}, \ \Delta h = 12{,}6 \text{ mm} \ x = \frac{100 \cdot 9{,}4}{12.6} = 75\% \ \gamma.$$

Abb. 10. *Polarogramm 8b.* D 1 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,2 ml Gemisch, 50% γ, 50% Hepta; D 3 0,4 ml Gemisch; D 4 0,4 ml Gemisch, 0,2 ml γ; E = 50 μA, 50° C; $h_x = 8{,}7$ mm, $\Delta h = 17{,}3$ mm $x = \frac{100 \cdot 8{,}7}{17{,}3} = 50\% \ \gamma$.

Abb. 11. *Polarogramm 8c.* D 1 7 ml 0,1 n Lithiumchlorid-Lösung in 50%igem Äthanol; D 2 0,2 ml Gemisch, 75% Hepta, 25% γ; D 3 0,4 ml Gemisch; D 4 0,4 ml Gemisch, 0,2 ml γ; E = 50 μA, 50° C;

$$h_x = 3{,}0 \text{ mm}, \ \Delta h = 12{,}2 \text{ mm} \ x = \frac{100 \cdot 3{,}0}{12{,}2} = 25\% \ \gamma.$$

reinigungen durch Hepta, sondern ganz allgemein den Vorteil eines etwas steileren Stufenanstieges gegenüber der Zimmertemperatur) sowohl in reinen Lösungen als auch in technischen Gemischen der γ-Gehalt in

gleicher Weise untersucht und berechnet werden kann, wenn die Stufenhöhe ab −0,9 Volt gemessen wird, weil sich herausgestellt hat, daß nur in ganz wenigen Fällen Verunreinigungen von mehr als 50% Hepta vorhanden sind, und das auch nur dann, wenn aus irgend einem Grunde die Versuchsbedingungen bei der Chlorierung so gehalten worden waren, daß so große Mengen Hepta erwartet werden mußten. Bei reinen Isomerengemischen ergibt die Messung der Stufenhöhen sowohl von der Nullinie als auch von −0,9 Volt den gleichen γ-Gehalt.

Literatur.

[1] Faraday: Ann. de Chim. (2) **30**, 274. — [2] Slade: Chem. Trade J. **116**, 279 (1945). — Kirkwood: J. of biol. Chem. **163**, 251 (1946). — [3] Daasch, L. W.: Analytic. Chemistry **19**,779 (1947); vgl. diese Z. **129**, 454 (1949). — [4] Kauer, K. B., R. B. Du Vall, u. F. N. Alquist: Ind. Eng. Chem. Ind. Edit. **39**, 1335 (1947). — [5] Bowen, C. V., u. M. H. Pogorelskin: Nature (Lond.) **160**, 264 (1947); Analytic. Chemistry **20**, 340 (1948). — [6] Haller, u. Bartlett: J. Amer. chem. Soc. **67**, 602 (1945). — [7] Kordes, E.: Z. anorg. Chem. **154**, 93 (1926); **167**, 97 (1927); **168**, 177 (1927); **169**, 246 (1928); **173**, 1 (1928). — [8] La Clair, J. B.: Analytic. Chemistry **20**, 241, 246 (1948); vgl. diese Z. **129**, 456 (1949); siehe auch Roth, H.: diese Z. **131**, 347 (1950). — [9] Aepli, O. T., P. A. Munter u. J. F. Gall: Analytic. Chemistry **20**, 610 (1948); vgl. diese Z. **131**, 219 (1950). — [10] Ingram, G. B., u. H. K. Southern: Nature (Lond.) **161**, 437 (1948). — [11] Keller, H.: Helvet. chim. Acta **29**, 761 (1946); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949). — [12] Dragt, G.: Analytic. Chemistry **20**, 737 (1948); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949). — [13] v. Stackelberg, M.: Z. Elektrochem. **53**, 118 (1949). — [14] Schwabe, K.: Z. Naturforsch. **3b**, 217 (1948); vgl. diese Z. **129**, 457 (1949); sowie Referat anläßlich der Hauptversammlung des G.O.Ch. München 1949. — [15] vgl. auch Schwabe, K., u. H. Frind: Z. physik. Chem. (im Druck).

Prof. Dr.-Ing. Kurt Schwabe, Dresden A 24, Bergstraße 66b.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Die Isolierung von Nucleinsäuren aus Nährhefen (torula utilis).

Von

W. Diemair und G. Schwindling-Manderscheid.

(Eingegangen am 2. November 1950.)

In einer früheren Veröffentlichung [1] haben wir darüber berichtet, daß bei der Gewinnung von Phosphatiden aus Nährhefe ein ätherunlöslicher, aber wasserlöslicher Anteil anfällt, der wahrscheinlich aus Nucleinsäure besteht. Die Analyse des Rückstandes ergab: 11,34% Asche, 2,19% N, 0,32% P, 0,38% Zucker v. I. und 1,01% Zucker n. I. (als Saccharose berechnet). Aus der P:N-Relation 1:15,2 und der Anwesenheit von Disacchariden wurde gefolgert, daß keine reinen

Nucleinsäuren vorlagen, sondern möglicherweise Gemische von Nucleoproteid- und Kohlenhydratverbindungen, die mit Zuckerstoffen verunreinigt sind. Die Anwesenheit reiner Nucleinsäure konnte nicht erhärtet werden, da es nicht gelang, aus dem Rückstand mit Bariumchlorid [2] eine Substanz auszufällen, deren Zusammensetzung derjenigen einer Nucleinsäure entsprach. Es fiel ein Niederschlag an, der einen N-Gehalt von 2,26% bei einem Wassergehalt von 3,81% und einem Aschegehalt von 47,48% aufwies, also im wesentlichen aus Bariumchlorid bestand. Nach Fällung des Bariums durch einstündiges Kochen des Niederschlages mit Schwefelsäure war im Filtrat mit Methanol keine Fällung zu erhalten. Nach der Einstellung auf p_H 6 fiel ein Niederschlag mit 0,04% N aus, der im wesentlichen aus Natriumsulfat bestand. Auch der Versuch der Gewinnung von Xanthin aus dem Extrakt gelang nicht [3]. Es war nun das Ziel der Arbeit, die Isolierung der Nucleinsäure zu finden und die Zusammensetzung derselben zu studieren.

Gewinnung der Nucleinsäure. 200,0 g Nährhefe * werden fein gepulvert und mit 600 ml 90%igem Methanol unter zeitweiligem Umrühren zwei Tage lang stehen gelassen. Sodann wird vom Lösungsmittel abgetrennt und in der gleichen Weise die Hefe noch zweimal behandelt. Danach wird die Hefe mit einem Gemisch ** von 1600 ml Wasser + 40 ml Ammoniak (D 0,9) 24 Std lang unter Umrühren extrahiert, abgeschleudert (p_H der Lösung = 9) und mit einer Lösung von 20 g $BaCl_2$ in 60 g Wasser unter Umrühren versetzt. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus, der in 100 ml Wasser suspendiert und mit 20 ml H_2SO_4 (1:2) zersetzt wird. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Bariumsulfats wird das Filtrat, das mit Methanol nur eine opalescierende Trübung gibt, mit Bariumhydroxyd auf p_H 6 gebracht, der Niederschlag (a) abfiltriert und das Filtrat (300 ml) mit 500 ml Methanol versetzt. Es fällt eine flockige Substanz (b) aus, die aber nur einen Gehalt von 0,39% N aufweist, während der Bariumsulfat-Niederschlag (a) 10,3% N enthält. Das Filtrat von (b) wird eingeengt; sein N-Gehalt wurde zu 5,71% bestimmt.

Der Befund zeigt, daß sich die Nucleinsäuren zum größten Teil im Bariumsulfat-Niederschlag befinden und daraus nur sehr schlecht isolierbar sind. Auch die Versuche, in Wasser aufgelöste Nucleinsäuren durch Fällung mit Bariumchlorid wiederzugewinnen, scheiterten, da alle erhaltenen Niederschläge einen Aschegehalt von 60—94% aufwiesen. Die Bariumchlorid-Fällung erwies sich also zur Isolierung von Nucleinsäuren als schlecht geeignet.

Es wurde daher ein von H. v. Euler und Mitarbeitern[4] angegebenes Verfahren angewandt, das etwas abgeändert werden mußte. 200 g Methanol-vorbehandelte Hefe werden mit 600 ml 0,9%iger Kochsalzlösung, der 15 ml 25%ige Ammoniaklösung zugesetzt worden sind, 48 Std lang extrahiert, von der Hefe abgeschleudert und diese

* Sie wurde freundlicherweise von der Firma Zellstoffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

** Bredereck, H.: Private Mitteilung.

Extraktion unter gleichen Bedingungen wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden dann mit 1500 ml Methanol gefällt, wobei ein weißer, flockiger Niederschlag ausfällt, der unter Luftausschluß bei Zimmertemperatur schonend getrocknet wird. Ausbeute 16,56 g von hellbraunen, durchscheinenden, schwer verreibbaren Blättchen (c). Das Filtrat wird nun mit 2,3%iger Salzsäure auf p_H 6 gebracht und mit Methanol gefällt (c_1). Sodann wird das Filtrat mit HCl versetzt, wobei ein geringer Niederschlag (c_2) ausfiel. Alle anfallenden Niederschläge waren dem Niederschlag (c) ähnlich, sie waren in organischen Lösungsmitteln (Äther, Petroläther, Chloroform, Aceton, Benzol) unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich, leichter löslich beim Erwärmen unter Bildung einer opalescierenden Lösung, ferner in Natronlauge leicht löslich.

Die über der Nucleinsäurefällung stehende Flüssigkeit wurde eingedampft (c_3).

Die Reaktion mit Fehlingscher Lösung (auch nach der Hydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure) fiel negativ aus. Dagegen war die Reaktion auf Pentosen mit Orcin-Salzsäure in einigen Fällen positiv. Es war daher aus der P:N-Relation und der Pentosenreaktion zu schließen, daß im Niederschlag c_1 ziemlich reine Nucleinsäuren vorliegen müßten.

Tabelle 1. *Zusammensetzung der Niederschläge.*

Niederschlag	Ausbeute	N %	P %	P:N	Asche %	Reaktion mit Fehlingscher Lösung	Reaktion mit Orcin-Salzsäure
c	16,56	6,82	12,00	1:1,26	15,93	negativ	posit. (+)
c_1	1,07	8,08	4,57	1:4,56	20,57	negativ	pos. (++)
c_2	0,95	13,34	3,71	1:9,28	7,06	negativ	positiv
c_3	11,12	4,26	0,88	1:10,71	33,12	negativ	positiv

3,84 g des Niederschlages (c) wurden zur *Xanthin*gewinnung (Bredereck) aufgearbeitet, wobei ein Rückstand anfiel, der, mit rauchender Salpetersäure eingedampft und mit Natronlauge versetzt, nur eine sehr schwache Xanthinreaktion gab. Auch die saure Hydrolyse von 4,1 g des Niederschlages (c) zu *Xanthylsäure* [5] führte nicht zum Ziel.

Es wurde daher eine andere Darstellungsweise für die Nucleinsäure gewählt:

500 g Nährhefe werden fein gepulvert, mit 2500 ml Wasser versetzt, 200 ml n Natronlauge zugegeben (p_H 8) und unter häufigem Umschütteln $^1/_4$ Std lang stehen gelassen. Dann werden 12 ml Salzsäure (D 1,19) zugegeben und mit Essigsäure angesäuert. Nach 24stündigem Stehenlassen wird abgeschleudert, mit Salzsäure bis zur beginnenden Niederschlagsbildung versetzt und mit 2% methanolischer Salzsäure gefällt (d). Das Filtrat wird mit 200 ml Methanol versetzt (d_1). Es wird sodann aus dem Filtrat mit Methanol ein Niederschlag (d_2) gefällt und mit den jeweils anfallenden Filtraten in gleicher Weise verfahren, solange, bis mit Methanol nichts mehr ausfällt.

Tabelle 2. *Zusammensetzung der Niederschläge.*

Niederschlag	N %	P %	P:N	Asche %	Reaktion mit FEHLINGscher Lösung	Reaktion mit Orcin-Salzsäure
d	5,39	3,72	1:3,20	10,12	negativ	negativ
d_1	5,15	3,22	1:3,54	13,01	negativ	negativ
d_2	6,23	3,91	1:3,52	12,60	negativ	positiv (+)
d_3	6,15	3,88	1:3,51	12,51	negativ	negativ
d_4	7,22	4,12	1:3,88	12,31	negativ	positiv (+)

Substanz (d_4) wird so gewonnen, daß Substanz (d_3) in Wasser wiederholt aufgeschlemmt und dann abgeschleudert wird. Aus Tab. 2 geht hervor, daß (d_4) der Zusammensetzung einer Nucleinsäure am nächsten kommt (P:N-Relation, Pentosenreaktion).

Es wurde noch ein drittes Isolierungsverfahren angewendet:

200 g gepulverte Nährhefe werden mit je 600 ml Methanol unter Umrühren 12 Std lang 3mal extrahiert. Die so vorbehandelte Hefe wird sodann in 1500 ml Wasser aufgeschlämmt und nach Zugabe von 200 ml n Natronlauge 15 min lang stehen gelassen. Sodann wird mit 12 ml Salzsäure (D 1,19) versetzt und mit Essigsäure angesäuert (p_H 6). Nach 24 Std wird die filtrierte Lösung mit Salzsäure bis zur beginnenden Niederschlagsbildung versetzt und hierauf mit 200 ml 2,5‰iger methanolischer Salzsäure gefällt (p_H 4). Vom Niederschlag (e) wird abgeschleudert. Zur Reinigung wird die Substanz in Wasser unter Zusatz von Natronlauge gelöst bei 0° C angesäuert, wieder abgeschleudert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen 3%iger alkoholischer Salzsäure gefällt (e_1). Ausbeute: 1,9 g. Aus der überstehenden Flüssigkeit wird durch Fällung mit Methanol der Niederschlag (e_2) erhalten.

Tabelle 3. *Zusammensetzung der gefällten Fraktionen.*

Fraktion	N %	P %	P:N	Asche %	Ca und PO_4 in der Asche	Reaktion mit FEHLINGscher Lösung	Reaktion mit Orcin-Salzsäure
e	12,98	6,87	1:4,18	8,53	++	negativ	pos. (+)
e_1	11,58	6,63	1:3,86	8,39	++	negativ	pos. (+)
e_2	10,80	1,52	1:15,7	14,62	++	negativ	pos. (+)
f	12,34	9,25	1:2,95	15,17	++	negativ	pos. (+)
g	13,35	6,89	1:4,29	14,20	++	negativ	pos. (+)

Substanz (f) und (g) sind zwei verschiedene Nucleinsäuren des Handels. Auch in Tab. 3 ist wiederum auffallend, daß die isolierten Nucleinsäuren und diejenigen des Handels FEHLINGsche Lösung nicht reduzieren, auch nicht nach dem Erwärmen mit 5%iger Schwefelsäure; dagegen ist die Reaktion auf Pentosen mit Orcin-Salzsäure *positiv*.

Zur Charakterisierung der isolierten Nucleinsäuren wurde sowohl mit 0,75 g der Substanz (e) als auch mit 1,0 g Substanz (f) eine ammoniakalische Hydrolyse zwecks Darstellung der Triphosphonucleinsäure und deren Brucinsalz durchgeführt [6]:

0,75 g der Substanz (e) werden mit 25 ml 25%igem Ammoniak 2 Std lang am Rückflußkühler gekocht. Im Anfang schäumt die Lösung stark, so daß vorsichtig erwärmt werden muß. Nach zweistündigem Kochen wird die erhaltene Lösung in 75 ml absoluten Alkohol gegossen. Es fällt sofort ein flockiger Niederschlag aus, der bei intensiverem Durchrühren mit Alkohol bald körnig und fest wird. Der Niederschlag wird abgesaugt und in Wasser gelöst, die wäßrige Lösung mit einer kochenden Lösung von basisch essigsaurem Blei gefällt. Dabei fällt ein hellgraubrauner Niederschlag aus, der sich schnell absetzt. Von der überstehenden Flüssigkeit wird abdekantiert, der zurückbleibende Niederschlag in kaltem Wasser aufgeschlämmt und mehrere Male mit Wasser dekantiert. Nach dreimaligem Dekantieren wird die Abschlämmung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom ausgeschiedenen Bleisulfid abfiltriert und das gelb gefärbte Filtrat unter Luftausschluß zu einem goldgelben, zähflüssigen Sirup eingedampft. Dieser Rückstand wird mit absolutem Alkohol solange durchgeknetet, bis er eine weiße, trockene, körnige Masse bildet. Die Ausbeute an Rohsäure beträgt 0,026 g, das sind 3,52% berechnet auf die Einwaage.

Die Rohsäure wird sodann in 3 ml heißem Wasser gelöst, die Lösung bis zur Siedehitze erwärmt und in eine heiße Lösung von 0,4 g Brucin in 1 ml absoluten Alkohol gegossen. Es beginnt die Auskrystallisation des Brucinsalzes.

Das von 100—45° C ausfallende Krystallisat wird mit 15 ml siedendem Wasser ausgezogen. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Abkühlen bis zu 45° C ein Brucinsalz, dessen Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 185° C liegt (theoretisch 185—187° C).

Zusammenfassung.

Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß die bisher beschriebenen Gewinnungsmethoden für Nucleinsäuren große Schwierigkeiten bereiten, da die gefällten Nucleinsäuren meistens mit Eiweißstoffen so verunreinigt sind, daß eine Reinigung mit großen Substanzverlusten verbunden ist. Es konnte gezeigt werden, daß sowohl die saure als auch die alkalische Hydrolyse wenig geeignet ist, Nucleinsäuren, wenn sie in geringen Mengen vorliegen, zu erfassen und zu identifizieren, da die Ausbeuteverhältnisse recht gering sind. Zum Zwecke der Aufklärung und Verfolgung des Nucleinsäurestoffwechsels [7] raschwüchsiger Nährhefen sind die vorliegenden Arbeitsverfahren zur Gewinnung von Nucleinsäuren außerordentlich schwer zu handhaben.

Literatur.

[1] Diemair, W., und G. Manderscheid: Die Stärke **2**, 1 (1950). — [2] Bredereck, H.: Private Mitteilung. — [3] Bredereck, H.: loc. cit. — [4] Euler, H. v., L. Heller und K. G. Högberg: Chem. Zbl. **120**, II, 1208 (1949); — [5] Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 428 (1933). — [6] Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, 445 (1933). [7] Diemair, W., und C. Boresch: Diese Z. **130**, 346 (1950).

Prof. Dr. Dr. W. Diemair, Frankfurt a. M., Paul-Ehrlich-Straße 40.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse. L. N. Filimonov[1] untersuchte den *Befunkungseffekt und den Einfluß dritter Elemente* bei der Spektralanalyse. Der Verfasser gibt einen ausführlichen Überblick über die einschlägige Literatur.

Bei der Befunkung findet eine scheinbare oder wirkliche Veränderung der Zusammensetzung der Probenoberfläche statt, die durch den selektiven Übergang der Komponenten in eine Oxydschicht verursacht wird.

Die Veränderung der Intensität der Linien wechselt beim Übergang von einem Element zum anderen im Bereich der gegebenen Legierung und sogar im Bereich verschiedener Linien ein und desselben Elementes und ist abhängig vom Typus der Legierung, von Form und Größe der Elektroden, von den Entladungsparametern usw.

Die sogenannte Wirkung der dritten Elemente wird bei der Analyse von schwarzen und bunten Legierungen, bestehend aus drei und mehreren Komponenten beobachtet. Hierbei wird die Intensität der Linien der zu bestimmenden und der Grundkomponente beeinflußt. Eine weitere Erscheinung wird durch den Einfluß der Legierungsstruktur auf die Intensität der Spektrallinien beobachtet.

Im Falle des kondensierten Funkens findet der Übergang der Probe in den gasförmigen Zustand durch Bearbeitung der Probenoberfläche durch Entladung statt.

Der Befunkungseffekt, der Einfluß dritter Elemente und die Oberflächenstruktur der Probe sind miteinander eng verbunden. Die Dynamik dieser Veränderungen und der Endzustand werden durch die Zusammensetzung und Struktur der Probe, wie Vorhandensein leichtoxydierbarer Beimischungen, Homogenität der Probe und ähnliche Faktoren bestimmt.

Die Beseitigung des Befunkungseffektes kann durch eine Vorbefunkung erfolgen.

Die Spektralanalyse metallischer Überzüge, von einer Stärke kleiner als 3 μ erfolgt nach K. I. Taganov[2] mit Hilfe eines kombinierten Generators für aktivierten Wechselstrombogen, dessen verschiedene Schaltschemen gegeben werden. Als konstante Elektrode dient ein runder, zugespitzter Graphitstab. Zur Auswertung des Spektrums werden 60 × 100 mm große Standardkörper von 3 mm Stärke gewählt. Diese Blättchen werden galvanisch mit dem zu bestimmenden Metall überzogen. Nach

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 919 (1949) [Russisch].
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 695 (1949).

der Intensität der gefundenen Linien kann auch die Stärke des Überzuges ermittelt werden. Es wurde mit einer Spektrographenspaltbreite von 0,02 mm und einer Belichtungszeit von 2 min gearbeitet.

Die Darstellung synthetischer Standardproben für die Spektralanalyse erfolgt nach E. S. KUDELJA[1] durch Pressen des pulverförmigen Materials bei einem Druck von 8—10 to/cm² und anschließendem zweistündigen Glühen des Formlings in einem Porzellanrohr in Wasserstoffatmosphäre bei 1000°. Die hergestellten cylindrischen Körper haben einen Durchmesser von 16 mm und eine Höhe von 12—13 mm. Für die spektralanalytische Bestimmung von Mangan wurden Standardproben mit 1%, 0,30 und 0,25% Mn hergestellt. Die Proben für die Aluminiumbestimmung enthielten 1,565; 0,985; 0,155; 0,0758 und 0,0158% Al. Als Verteilersubstanz diente in beiden Fällen Eisenpulver. A. TROFIMOW.

R. GIRSCHIG[2] behandelt die *Anwendung der Methoden der statistischen Kontrolle auf die spektrographische Analyse.* Verf. weist auf die Schwierigkeiten und Fehlermöglichkeiten hin, die entstehen können, wenn zur Beurteilung der Genauigkeit von Analysen nicht die dem Verfahren eigentümliche Fehlerbreite berücksichtigt wird. Besonders eingehend werden unter Verwendung statistischer Methoden die Gefahren des schematischen Verwerfens von „Ausreißern" behandelt bei Meßreihen, deren Meßverfahren sich nicht „unter Kontrolle" befindet, d. h. deren Schwankungsbreite nicht genau bekannt ist. Angewandt auf die in der quantitativen Spektralanalyse übliche Standardmethode wird gezeigt, wie in der allgemeinen Fehlerbetrachtung auch die Genauigkeit der Eichlegierungen und die der Festlegung der Eichkurve berücksichtigt werden muß.

Bei halbquantitativen spektrochemischen Analysen relativ hoher Konzentrationen ist es nach J. R. WEAVER und R. R. BRATTAIN[3] möglich, dem Analysenmaterial größere Mengen von Lithiumcarbonat zuzusetzen. Dieses bewirkt, daß der Analysenlichtbogen, der sonst mit dem Analysenmaterial häufig unruhig brennt, stabilisiert wird. Außerdem zeigt sich die seit den Arbeiten von ROLLWAGEN im deutschen Schrifttum bekannte, von den Verfassern nicht erwähnte Wirkung des Li als „spektrochemischer Puffer". Diese hat eine Nivellierung der Anregungsbedingungen zur Folge, so daß sich einigermaßen gleichmäßige Analysenergebnisse gewinnen lassen, die von den Verfassern in tabellarischen Übersichten gezeigt werden.

Bei der *quantitativen Spektralanalyse von Gasgemischen* werden diese nach J. WIJNEN und A. VAN TIGGELEN[4] in einem GEISSLER-Rohr mit Außenelektroden durch Hochfrequenzentladung angeregt. Zur Auswertung müssen die verschiedenen Fehlermöglichkeiten sorgfältig berücksichtigt werden. Es wird festgestellt, daß bei konstant gehaltenem Verhältnis der Konzentrationen von N_2 zu CO_2 eine Druckänderung zwischen

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 691 (1949).
[2] Rev. Métall. **46**, 719 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1038 (1949).
[4] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 8 (1950).

2 und 3,1 mm Quecksilber ohne wesentlichen Einfluß auf das Verhältnis der Bandenintensitäten von N_2 (3159 Å) zu CO_2 (3235 Å) ist. Die Erscheinung des „clean up", d. h. der Gasverzehrung durch die Entladung, braucht nicht zu stören, wenn genügend kurze Belichtungszeiten angewandt werden. Anwesenheit von Sauerstoff stört erst oberhalb von 20%. Photometrische Auswertung mit Hilfe eines Stufensektors ergibt eine praktische lineare Eichkurve.

Über die *Analyse von Gasresten in Elektronenröhren* macht R. H. Zachariason[1] Angaben. Die Gasreste im Inneren abgeschmolzener Elektronenröhren lassen sich ionisieren und zum Leuchten anregen durch eine Teslaentladung, durch eine Hochspannungsentladung zwischen 2 Elektroden im Inneren der Röhre oder durch Elektronenstoßanregung unter Verwendung der Kathodenstrahlung in der intakten Röhre. In jedem Fall muß die Leuchterscheinung auf dem Spalt eines Spektralapparates abgebildet werden und kann nun durch Vergleich mit dem Spektrum eines Eisenfunkens visuell oder photographisch beobachtet und ausgewertet werden.

E. C. Barnes, W. E. Piros, T. C. Bryson und G. W. Wiener[2] beschreiben ein spektrochemisches Bestimmungsverfahren *kleinster Mengen Beryllium*, mit dem man z. B. Gehalte unter 0,04 μg Be/l *in Urin* erfassen kann. Das Beryllium wird unter Zugabe von Aluminium als Vergleichselement, als Phosphat abgetrennt. Das Pulver wird im Lichtbogen auf der Anode angeregt. Die Auswertung erfolgt nach der Aufstellung von Eichkurven nach der Standardmethode. Über Einzelheiten der chemischen Verarbeitung des Analysenmaterials und der spektrographischen Technik werden Arbeitsvorschriften gegeben.

A. L. Smith und V. A. Fassel[3] untersuchten die *spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen von Beryllium und dessen Verbindungen*. Da die Verunreinigungen des Berylliums vielfach bereits in Form der sehr beständigen schwer verdampfbaren Oxyde vorliegen, wird das gesamte Analysenmaterial auf chemischem Wege in Oxyd verwandelt. Dem so gewonnenen Berylliumoxyd mit seinen Verunreinigungen werden nun etwa 33,3% Graphitpulver, Zinnoxyd und Bariumhydroxyd zugesetzt. Dieses Pulver wird auf Graphitelektroden im Lichtbogen bei einer Stromstärke von 18 Ampère mit Hilfe von Eichkurven nach der Standardmethode analysiert. Als Vergleichslinien dienen für Al die Linien des Ba, für Ca, Cr, Fe, Mg, Mn und Si die Linien des Sn. Der mittlere Fehler liegt bei etwa 5%. Besonders eingehend wird in der Arbeit auf mögliche Fehlerquellen durch fraktionierte Destillation der verschiedenen Analysenbestandteile eingegangen.

Zur *Bestimmung der seltenen Erden in Mineralien* und dergleichen wird nach J. A. C. McClelland[4] nach der chemischen Abtrennung der übrigen Bestandteile des Analysenmaterials von den seltenen Erden,

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1285 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 1281 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1095 (1949).
[4] Analyst (Lond.) **74**, 529 (1949).

die als Oxyde vorliegen, $KHSO_4$ und als Vergleichselement Eisen in Form von Fe_2O_3 zugesetzt. Das so gewonnene Pulver wird in die Bohrungen von Graphitelektroden gedrückt und darüber angehäuft. Die Anregung erfolgt im Abreißbogen mit einer Kapazität von 48 μF bei einer Stromstärke von 4 Amp. Zur Aufstellung von Eichkurven für die Auswertung nach der Standardmethode werden Eichmischungen aus den reinen Oxyden der seltenen Erden in analoger Weise aufgenommen. Der mittlere Fehler beträgt für die verschiedenen Elemente $\pm$ 6 bis $\pm$ 15%.

Das *Mengenverhältnis Hafnium zu Zirkon* läßt sich nach C. Feldman[1] aus dem Intensitätsverhältnis der Hf- zu den Zr-Linien bestimmen, wenn durch Eichung einmal dieser Zusammenhang hergestellt ist. Die Verf. stellen für dieses Verhältnis im Bereich von 0,073—9,28% Eichkurven auf. Das Analysenmaterial wird in Lösung durch eine poröse Graphitelektrode in die Funkenstrecke gebracht und mit dem kondensierten Funken angeregt. Für die Untersuchung wird das Intensitätsverhältnis der Linien Hf II 2641,4 zu Zr 2761,9 gemessen, auf deren Freiheit von Coinzidenzen mit Linien anderer Elemente besonders geachtet wird.

Während für die *spektralanalytische Untersuchung von Uran* bisher im allgemeinen von U_3O_8 ausgegangen wurde, beschreibt A. Walsh[2] ein Analysenverfahren, bei dem unmittelbar metallische Elektroden in einem modifizierten Pfeilstickerbogen (B.N.F.M.R.A. Source Unit, C = 240 μF L = 0,5 mH, R = 12 Ω, U_c = 310 V) angeregt werden. Als Gegenelektrode verwendet er in einer als vorläufig bezeichneten Arbeitsvorschrift einen zugespitzten Graphitstift, während die Probe selbst eben und als Anode geschaltet wird. In der Diskussion der Ergebnisse wird aber bereits darauf hingewiesen, daß Verwendung *zweier* Metallelektroden eine Steigerung der Genauigkeit erwarten läßt, weil insbesondere der Untergrund in der Nachbarschaft der Linien durch Verlassen der Graphitgegenelektrode aufgehellt werden kann. Auch werden interessante Beobachtungen über den Einfluß des Widerstandes auf die Empfindlichkeit mitgeteilt. Für die quantitative Bestimmung von Mn, Si, Cu und Ni in Uran-Metall ergibt sich bei Gehalten von einigen Tausendstel bis zu Zehntel Prozenten eine Streuung von etwa 8%; für Fe war die Streuung — möglicherweise wegen äußerer Verunreinigungen — etwa doppelt so groß. Ein Vergleich von chemisch-, sowie spektralanalytisch gewonnenen Analysenergebnissen liefert an 50 Proben bei etwa gleicher Genauigkeit gute Übereinstimmung. J. van Calker.

Die *spektralanalytische Bestimmung kleiner Mengen Eisen in metallischem Magnesium* führte I. V. Rozenberg[3] mit einem Quarzspektrographen mittlerer Dispersion durch. Die Belichtungszeit betrug 40 sec. Als Standardprobe diente metallisches Magnesium mit einem Eisengehalt von 0,001—0,01%. Die chemische Analyse der Standardproben wurde colorimetrisch, volumetrisch und polarographisch durch-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1211 (1949).
[2] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 47 (1950).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 944 (1949).

geführt. Zur Analyse dienten die Fe-Linien: 3581,2; 2382,0 und 2395,6 Å. Zum Vergleich wurden die Mg-Linien 3330,0 und 2782,98 Å gewählt. Infolge großer Intensität der Mg-Linien wurden die Spektren mit einem dreistufigen Abschwächer photographiert. Der absolute Meßfehler betrug bei einer Fe-Konzentration von 0,003—0,005% etwa 0,00015%. Der relative Fehler betrug bei 0,003—0,0017% Fe etwa 5,5%.

Die *spektrographische Bestimmung von Magnesium in Aluminiumalaun* erfolgt nach P. N. Ivagina, P. N. Ivagin, N. K. Rudnevskij und G. M. Strongin[1] aus wäßrigen Alaunlösungen unter Verwendung von horizontal angeordneten Kohlenelektroden, welche vorher 5 min mit der zu untersuchenden Lösung getränkt und bei 70° getrocknet werden. Die Funkenstrecke beträgt 2 mm, die Belichtungszeit 30 sec. Bei Verwendung der Linienpaare Mg I 2852,1 Å und Al II 2816,18 Å kann Mg bis zu einer Konzentration von 8.10^{-7}% ermittelt werden. Die Standardlösungen werden durch Auflösen von 125 g Alaun in 1 l doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Zu dieser Grundlösung werden bestimmte Mengen Magnesiumsulfat zugegeben. Die Eichkurven werden im Koordinatensystem ΔS, log C konstruiert, wo ΔS der Unterschied der Schwärzung der angewandten Linienpaare und C die Mg-Konzentration in der Lösung ist. Diese Kurven verlaufen linear.

Eine Schnellmethode der *Aluminiumbestimmung in OCS-Bronzen, LOS-Messingen, Kupfer-Silicium- und Kupfer-Nickel-Ligaturen* mit dem Steeloskop beschreibt T. I. Berlin[2]. Es werden Standardproben mit einem Aluminiumgehalt von 0,005—0,12% verwendet. Die benutzten Al-Linien sind 3944,0 und 3961,5 Å. Als Vergleichslinie diente die Ni-Linie 3973,5 Å.

Für die *spektralanalytische Bestimmung von Bi, Sb, Sn, Cu, Zn und Ag in metallischem Blei* wählte A. J. Alekseeva[3] folgende Linienpaare: Bi 3067,7 — Pb 3118,9; Zn 3345,0 — Pb 3220,5; Cu 3273,9 — Pb 3220,5; Sb 2877,9 — Pb 2978,0; Ag 3280,7 — Pb 3220,5; Sn 2850,7 — Pb 2966,5. Die Intensität der Linien wurde mit der der Linien von Standardkörpern verglichen, welche 2—0,001% Bi, Sb, Sn und Zn und 0,1—0,0002% Cu und Ag enthielten. Der mittlere relative Bestimmungsfehler beträgt 5,0—6,2%.

Bei der *spektrographischen Phosphorbestimmung in Gußeisen* werden die intensivsten Linien von Phosphor im Ultraviolett durch Eisenlinien verdeckt. M. S. Alpatov[4] untersuchte dabei 5 Linien: 2135, 466; 2136,199; 2149,8; 2152,95 und 2154,08 Å und wählte davon zur Analyse die Linie 2149,8 Å als intensivste aus. Als Vergleichslinie wurde die Eisenlinie $\lambda = 2151{,}7$ Å verwendet. Bei normalen Arbeitsbedingungen besitzen die Linien im Gebiet von 2100 Å auf der Diapositiv-Photoplatte eine schwache Schwärzung. Zur Intensivierung der Phosphorlinie wurde die Stromstärke im Lichtbogen auf 8 Amp. erhöht, bei einer Bogenentfernung

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 1440 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 1480 (1949).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **6**, 700 (1949).
[4] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **7**, 857 (1949).

von 2,8 mm. Die Belichtungszeit betrug 1 min ohne vorheriges Glühen. Kohleelektroden gaben bessere Ergebnisse als Eisenelektroden. Bei den angeführten Bedingungen wiesen die Phosphorlinien eine schwache Schwärzung auf, welche mit einem Mikrophotometer gemessen wurde. Die Analyse ist durchführbar bei Phosphorkonzentrationen von 0,05% und höher. Die erhaltenen Eichkurven verlaufen linear.

Die *spektrographische Bestimmung geringer Calciumgehalte in Stählen* erfolgt nach A. G. Komarovskij[1] mit einem Quarzspektrograph und einer Funkenstrecke von 3 mm bei einer Spaltbreite von 0,02 mm. Die Befunkungsdauer beträgt 60 sec, die Belichtungszeit der Diapositivplatten 5 min. Als obere Elektrode dient ein 8—9 mm starker zugespitzter Aluminiumstab, als untere Elektrode die zu untersuchende Probe als Stab von 30 × 30 × 70 mm. Für die Bestimmung wird das Linienpaar Ca 3933,67 Å—Fe 3930,30 Å gewählt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt nach Eichkurven. Der relative Bestimmungsfehler ist bei einem Ca-Gehalt von 0,01—0,03% gleich 6%.

I. M. Veselovskaja[2] berichtet über die *Spektralanalyse des Ferrosiliciums*. Die Untersuchungen wurden auf einem Spektrographen von mittlerer Dispersion mit einer Spaltbreite von 0,25 mm durchgeführt. Die Befunkungsdauer beträgt 1 min, die Belichtungszeit 30 sec. Dauer der Analyse 1 Std und 20 min. Als feste Elektrode diente Kohle mit einem Durchmesser von 5 mm. Die Elektrode ist konusförmig zugespitzt. Als Si-Linie wurde die Linie 2987,65 Å gewählt. Als Vergleichslinien dienten Cu-Linien. Die analytischen Linienpaare für die Analyse von Ferrosilicium waren Si 2987,65/2961,17 Å; Mn 2939,3/2961,17 Å; Al 3082,15/3108,60 Å.

Zur Konstruktion der Eichkurven dienten zwei Standardproben von Ferrosilicium und außerdem zehn Proben mit bekannter Zusammensetzung. Die zu untersuchende Probe wurde fein zerkleinert und unter einem Druck von 3,5 to/cm² zu 7 mm starken und 1 g schweren Tabletten gepreßt. Als Bindemittel diente Kupferpulver im Verhältnis 3:7.

P. D. Korz und A. V. Kozlova[3] bestimmten den *Siliciumgehalt von Ferrosilicium, Ferromangan und Siliciummangan und den Chromgehalt von Ferrochrom spektralanalytisch*. Die Funkenstrecke bei der Siliciumbestimmung betrug 2,5 mm, bei der Chrombestimmung 2 mm. Als konstantes Element wurde Stabkupfer verwendet. Silicium wurde nach der Linie 6346,7 Å und Chrom nach der Linie 5409,8 Å ermittelt. Der Siliciumgehalt der Standardproben betrug für die Analyse von Ferrosilicium 9,9%, von Siliciummangan 12,5% und von Ferromangan 1,08%. Für die Analyse von Ferrochrom wurde eine Standardprobe mit 57,1% Chrom gewählt. Für die Konstruktion von Eichkurven wurden außer den Standardproben noch 5—6 Proben mit bekanntem Gehalt des zu untersuchenden Elementes verwendet. Die Differenz

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 1435 (1949).
[2] Zavodsk. Labor (Betriebslab.) **8**, 940 (1949).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 937 (1949).

zwischen den Ergebnissen nach der angewandten Methode und der chemischen Methode betrug $\pm 0{,}7\,\%$.

Die *Spektralanalyse von Nickeldrähten* bis zu einem Durchmesser von 0,1 mm und Nickelfolien bis zu einer Stärke von 0,01 mm führt N. N. Prokop'eva und K. J. Taganov[1] mit einem Quarzspektrographen von mittlerer Dispersion unter Verwendung einer hochfrequenten Funkenentladung durch. Als zweite Elektrode dient ein reiner Nickeldraht. Die Funkenstrecke beträgt 1 mm. Die Spektren werden bei einer Spaltbreite von 0,02 mm photographiert. Die Bestimmung von Silicium bei Konzentrationen von 0,05—0,3% erfolgt nach den Linien Si 2516,1 und Ni 2509,6, zur Bestimmung von Kupfer im Konzentrationsgebiet von 0,05—0,25% dienen die Linien Cu 3274,0 und Ni 3271,1 und für Mangan bei 0,05—0,02% die Linien Mn 2576,1 und Ni 2584,0. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve.

Bei der *spektrographischen Bestimmung von Chrom, Titan, Eisen, Aluminium, Silicium und Mangan in Nickellegierungen* ist die Genauigkeit der Analyse nach K. A. Suchenko und O. I. Mladenceva[2] abhängig von der Wahl der unteren Elektrode. Die besten Ergebnisse wurden mit einem zugespitzten Nickelstab, Durchmesser 8 mm, erzielt. Als günstigste Lichtquelle erwies sich der gewöhnliche Funken, bei einer Kapazität des Stromkreises von 3000 cm, Transformatorleistung 0,6 kW und Spannung von 12000 V, ohne Selbstinduktionsspule.

Es wurde mit einem Quarzspektrographen mittlerer Dispersion Typ Q 24 bei einer Funkenstrecke von 1,8 mm gearbeitet.

Der mittlere arithmetische Fehler betrug für: Cr $\pm 5\,\%$, Al $\pm 15\,\%$, Si $\pm 10\,\%$, Ti $\pm 11\,\%$, Mn $\pm 11\,\%$, Fe $\pm 10\,\%$.

Zur *Spektralanalyse basischer Siemens-Martin-Schlacken* benutzt O. I. Nikitina[3] Nickelelektroden. Als obere Elektrode dient ein Stab von 8—9 mm Durchmesser, der am unteren Ende conusförmig mit einer Oberfläche von 3,5—4,0 mm Durchmesser zugespitzt ist. Die untere Elektrode besteht aus einer Nickelplatte.

0,5 g fein zerkleinerte Schlacke wird auf der unteren Elektrode in Form eines Bandes von 90 mm Länge und 10 mm Breite gleichmäßig verteilt. Die Platte mit der Probe wird durch Handantrieb während der Analyse gleichmäßig unter der oberen unbeweglichen Elektrode in Dauer von 1½ min bewegt. Die Elektrodenentfernung beträgt 2 mm. Der Spektrographenspalt wird mit einem sphärischen Kondensor beleuchtet. Der Spalt ist 0,04 mm breit und 1 mm hoch. Die Lichtbogenstärke beträgt während der Aufnahme 6,5 Amp. Es wurden folgende Linienpaare (in Å) ausgewählt: Ca 3179 —Ni 3145,72; Ca 3158,87—Ni 3145,72; Si 2881,58—Ni 2821,29; Mn 2933,06 —Ni 2821,29; Fe 3047,60—Ni 3045,72; für CaO/SiO_2 die Linien Ca 3158—Si 2881,58. Die Schwärzung aller Linien liegt im Gebiet von 0,4—1,2.

A. Trofimow.

E. L. Gunn[4] berichtet über ein *spektrographisches Verfahren zur Bestimmung der metallischen Kontaktgifte in flüssigen Katalysatoren des*

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 299 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **8**, 946 (1949).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **7**, 855 (1949).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 599 (1949).

Krackprozesses. Bestimmt werden Fe, Ni, Cr, V, Na, Ca. Man vergleicht die Intensität der in Tab. 1 angegebenen Spektrallinien mit der gewisser Linien eines beigemengten Standards.

Tabelle 1.

Gesuchtes Element	Wellenlänge Å	Standard	Wellenlänge Å
Fe	3407,5	Co	3405,1
Ni	3483,7	Co	3474,0
Cr	4254,3	W	4294,6
V	3184,0	Co	3405,1
Na	3302,3	Co	3405,1
Ca	3179,3	Sr	3464,6

Die Standardlösungen enthalten Kobaltnitrat (1 mg Co pro Liter), Ammoniumwolframat (20 mg W pro Liter), Strontiumnitrat (80 mg Sr pro Liter).

Zur Aufstellung von Eichkurven verfährt man wie folgt. Der Katalysator wird 4 Std im Muffelofen bei 539° erhitzt. Dann werden bekannte Mengen der Kontaktgifte zugefügt und zwar Natrium als Chlorid oder Sulfat, Vanadium als Ammoniumvanadat, Eisen, Chrom, Nickel und Calcium als Nitrate. Man verdampft vorsichtig unter Umrühren und erwärmt schließlich 8 Std im Muffelofen auf 539°. Dann fügt man je 1 ml der Standardlösungen zu und verfährt wie bei der Analyse. Die Eichkurve erhält man durch Auftragen der Konzentration in Prozenten gegen das Intensitätsverhältnis der Linienpaare. Die im Katalysator von vornherein anwesenden Kontaktgifte sind durch chemische Analyse zu ermitteln und in Rechnung zu stellen.

Analyse: 10 g Katalysator gibt man in einen geteerten 100 ml-Becher. Genau 1 ml des Kobalt-Standards für die Fe-, Ni-, V- und Na-Bestimmung, 1 ml des Wolfram-Standards für die Chrombestimmung und 1 ml des Strontium-Standards für die Calciumbestimmung werden zugefügt. Man bedeckt den Becher mit einem Uhrglas und erhitzt unter Umrühren auf einer elektrischen Heizplatte auf 450—500°. Nach Verdampfen des Wassers erhitzt man noch 30 min. Drei Elektroden werden mit der Probe gefüllt und sofort wird der Lichtbogen unter Standardbedingungen erzeugt. Das ermittelte Intensitätsverhältnis ergibt an Hand der Eichkurve den Prozentgehalt.

Zur Kontrolle wurden chemische Analysen nach bekannten Methoden durchgeführt. Der relative Fehler der Spektralanalyse beträgt für Cr und V 5%, für Fe 8%, für Ni 12%, für Na und Ca 16%. Die Abweichung der spektrographischen Bestimmungen von den chemischen beträgt rund 9% bei Fe, 5% bei Cr, 16% bei Na und Ca, 22% bei Ni und 30% bei V. Enthält der Katalysator Aluminium, dann gilt die Eichkurve z. B. Fe/Co nur für einen bestimmten Aluminiumgehalt. Eine Steigerung des Aluminiumsgehaltes z. B. von 10 auf 20% steigert das Intensitätsverhältnis Fe/Co um 20%. R. Lang.

Für die *spektrographische Bestimmung von Kalium* in den *Eisen-Katalysatoren* der Ammoniak- und Fischer-Tropsch-Synthese entwickelt E. Fast[1] ein Verfahren, das auf der fraktionierten Verdampfung beruht. Das K-Spektrum ist verhältnismäßig arm an empfindlichen

[1] Analytic. Chemistry **22**, 320 (1950).

Analysenlinien. Die brauchbarsten sind nicht die stärksten Dubletts der Hauptserie, sondern die 2. und 3. Glieder: 4044 und 4047 Å bzw. 3446 und 3447 Å. Die Hauptaufgabe besteht in einer Intensitätssteigerung der K-Linien und Unterdrückung der Fe-Linien. Dies wird durch die fraktionierte Verdampfung eines Proben-Kügelchens in einem Gleichstrombogen (940 V. 2,5 A) erreicht. Während eines ersten Zeitabschnitts verdampft K vollständig: der Bogen brennt ruhig und kaum sichtbar; die K-Linien erscheinen. Danach setzt ein 2. Abschnitt ein: der Bogen brennt blau und zischend; die Fe-Linien erscheinen; der Wechsel ist leicht erkennbar. Die Gesamt-Energie ergibt sich als eine Funktion der Konzentration (Verfahren von Slavin), deren Bestimmung sich aus der Zeitmessung des 1. Abschnitts ergibt. Außerdem wird auch die Linien-Intensität aus der Länge der mit rotierendem logarithmischen Sektor aufgenommenen Linien bestimmt. 2 Abbildungen zeigen die entsprechenden Kurven für Prozentgehalte von etwa 0,01—1,5%. Als Normalprobe wurde ein Katalysator mit 0,21% K hergestellt, dessen Kaliumgehalt als K_2PtCl_6 chemisch festgestellt wurde. Die Aufnahmen wurden mit einem Gitterspektrographen ausgeführt und die Linien des Spektrums 2. Ordnung aufgenommen. Auch Na und Li sind mit diesem Verfahren bestimmbar. Das Verfahren ist jedoch nicht brauchbar, wenn einige Prozent C im Katalysator vorhanden sind. Pb und Ca zeigen keine scharf begrenzte fraktionierte Verdampfung. R. Poetzelberger.

D. Kaufmann und S. K. Derderian[1] beschreiben eine Methode zur quantitativen *spektrographischen Bestimmung von Wolfram in Erzen* mit einem Gehalt von 0,001 bis 0,3% Wolframoxyd und bis zu 50% Eisenoxyd. Man erhält gute Resultate (5% Fehler), wenn man die Proben mit Kieselsäure bis zu einer Konzentration von weniger als 0,05% Wolframoxyd verdünnt und dann mit Silberchlorid im Verhältnis 1:1 oder 1:2 mischt.

Die einzige Wolframlinie, die nicht mit einer Eisen- oder Titanlinie zusammenfällt, liegt bei 4294,61 Å (eine sehr starke Eisenlinie liegt allerdings sehr dicht dabei: 4294,13 Å!). Der benutzte Spektograph hatte eine Dispersion von 4,0 Å pro mm und ein Gitter mit 15000 Linien pro 2,5 cm. Bei Benutzung eines Schlitzes von 10 γ werden die Eisen- und Wolframlinie genügend getrennt, um sie ausmessen zu können.

Silberchlorid begünstigt die Verflüchtigung des Wolframoxyds. Die besten Ergebnisse erzielte man mit Graphitelektroden von 0,6 cm, mit einem Bohrer von 0,6 cm zu 0,25 cm Tiefe gebohrt.

Die Analysenproben müssen trocken und feinzerrieben sein. 200 mg werden mit 600 mg Quarz gemischt und 100 mg dieser Mischung werden mit 200 mg Silberchlorid verrieben. 20 mg von dieser Mischung werden für die Analyse eingewogen. Zum Vergleich dienen 4 Standardproben mit 0,006, 0,012, 0,023 und 0,046% Wolframoxyd. Sehr wenig Wolfram enthaltende Proben werden nicht mit Quarz verdünnt, und man benutzt Standardproben von 0,002, 0,006, 0,012 und 0,023% Wolframoxyd. U. Feldmann.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 613 (1949).

Für die *spektrographische Analyse von Schmierölen* entwickeln A. G. Gassmann und W. R. O'Neill[1] die folgende, zu besseren Werten als bisher führende Technik:

Die zu analysierende Probe wird in eine poröse Hohlelektrode aus Spezialgraphit gebracht. Diese besitzt einen äußeren Durchmesser[2] von 6,35 mm und eine zentrische Bohrung von 3,96 mm ⌀, wobei bei einer Gesamtlänge der Bohrung von ca. 22 mm nur eine ganz dünne Abschlußwand von 0,635 mm Stärke bestehen bleibt, durch welche das Öl langsam diffundierend hindurchtritt. Die Hohlelektrode wird als obere, ein 6,35 mm starker massiver Graphitstab mit 45 grädiger Kegelspitze als untere Elektrode in einem näher beschriebenen Funkengerät verwendet. Einer zu 30 sec bemessenen Vorentladung ist die der photographischen Aufnahme dienende Hauptentladung von 60 sec anzuschließen. Für die *Phosphorbestimmung* wird zweckmäßig die Linie 2535,65 Å herangezogen; die Auswertung erfolgt nach dem üblichen Densitometerverfahren. — Die hier beschriebene Elektrode ähnelt weitgehend einer von C. Feldman[3] vorgeschlagenen Form, die sich bei ähnlichen Bestimmungen gleichfalls gut bewährt hat. Sie soll in ihren Resultaten der seither besten spektrometrischen Technik mittels *tauchimprägnierter Elektroden* nach L. E. Calkins und M. M. White[4] merklich überlegen sein und sich mit gutem Erfolg auch auf die Bestimmungen von *Barium* (Linie 2335,27 Å), *Calcium* (4302,53 Å) und *Zink* (3345,02 Å) in Mineralölen in der Größenordnung von 0,01 bis 0,20% je Metall übertragen lassen, was allerdings noch einer gewissen Ausarbeitung bedarf. — Der Fehlerbetrag der Bestimmungen wird auf Grund von 90 Analysen für den Bereich von 0,05 bis 0,2% zu durchschnittlich 5,4%, für den Bereich von 0,01 bis 0,05% zu durchschnittlich 12,5% angegeben; die größte Einzelabweichung beträgt hierbei 16%. Eine Reihe abgedruckter Belegwerte läßt ein noch günstigeres Bild erkennen. R. Klockmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Aluminium. *Die acidimetrische Bestimmung des Aluminium-Ions* wurde von S. Lacroix[5] sehr eingehend untersucht. Nach diesen Versuchen muß man die Aluminiumsalzlösung, um genaue Resultate zu erhalten, mit Lauge-Überschuß erhitzen und den Überschuß mit Säure zurücktitrieren. Der Niederschlag ist dann reines Hydroxyd.

Arbeitsvorschrift für reine Aluminiumsalzlösungen; Bestimmung der freien Säure. Man verdünnt 10 ml der etwa 0,1 molaren Aluminiumsalzlösung auf 100 ml, fügt 5 g Kaliumoxalat (neutral gegen Bromthymolblau) zu und kocht einige Minuten, um CO_2 auszutreiben. Nach dem Abkühlen titriert man mit 0,1 n Lauge in Gegenwart von 5 Tropfen Bromthymolblaulösung (0,1%ige Lösung in 20%igem Alkohol) auf p_H 7,1 (Vergleichslösung!). — *Gesamtacidität.* Weitere 10 ml der Aluminiumsalzlösung werden auf 100 ml verdünnt und einige Minuten gekocht. Nach Zusatz von 5 Tropfen Bromthymolblaulösung läßt man 0,1 n Lauge bis zum Bestehen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 417 (1949).

[2] 2. und 3. Dezimale der folgenden Maßangaben sind offenbar nur Rechenstellen (aus der Umrechnung von inches).

[3] Analytic. Chemistry **21**, 1041 (1949).

[4] Natl. Petroleum News **38**, No. 27, R 519—30 (1946).

[5] Analytica Chimica Acta **1**, 3 (1947); Ann. de Chim. [12. Sér.] **4**, 5 (1947).

einer schwachblauen Farbe (p_H 7,4) zufließen, gibt einen Überschuß von 0,5 ml zu, kocht nochmals auf und titriert rasch mit 0,1 n Salzsäure auf p_H 7,0 gegen Vergleichslösung zurück. Der mittlere Fehler beträgt etwa 0,3%. Lösungen basischer Aluminiumsalze oder Lösungen von Aluminaten werden vor der Bestimmung mit gemessener überschüssiger Säuremenge versetzt.

Bestimmung des Aluminiums in Gegenwart von Eisen. Bei Bestimmung der freien Säure verwendet man in diesem Falle Fluorid als Komplexbildner, weil der Eisen-Fluorkomplex beständiger ist als der Oxalatkomplex. — *Freie Säure.* 10 ml der 0,1 n Lösung der Metallsalze versetzt man mit 25 ml KF-Lösung (200 g KF/l, mit einigen Tropfen Lauge gegen Thymolblau auf p_H 8,5 gebracht). Dann verdünnt man auf 100 ml und titriert mit 0,1 n Lauge in Gegenwart von 5 Tropfen Thymolblaulösung (0,1%ige Lösung in 20%igem Alkohol) auf p_H 8,5 (Vergleichslösung). — *Gesamtacidität.* Man arbeitet wie in der eisenfreien Lösung, verwendet aber 7 Tropfen Bromthylmolblaulösung und läßt den gefärbten Hydroxydniederschlag sich jedesmal absetzen, um genau beobachten zu können. Bei der Rücktitration titriert man auf p_H 7,2.

Die Bestimmung ergibt die Summe Eisen — Aluminium. Eisen allein wird oxydimetrisch bestimmt. Die Resultate sind auf —0,3% genau. $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, SO'' stören nicht. Andere Metalle, komplexbildende Anionen, Ammonium-Ionen dürfen nicht zugegen sein.

W. H. Smith, E. E. Sager und I. J. Sievers[1] untersuchten die *spektrophotometrische Bestimmungsmethode des Aluminiums mit Aluminon* (Aurintricarbonsäure), die mitunter unrichtige, schlecht reproduzierbare Werte liefert. Die Ursache dafür liegt nach Feststellungen der Verfasser in der ungleichartigen Beschaffenheit der Handelspräparate des Aluminons. Bei der Herstellung ist vor allem darauf zu achten, daß man keine polymerisierten Produkte mit harzartigen Anteilen erhält. Es wird eine genaue Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Aurintricarbonsäure über Methylendisalicylsäure als Zwischenprodukt angegeben. Die nach dieser Vorschrift gewonnenen Präparate zeigen stets praktisch zusammenfallende Lichtabsorptionskurven, während Handelspräparate oft abweichende Kurven liefern, die auch untereinander verschieden sind.

Mit den reinen Präparaten bildet sich der Aluminiumkomplex bei p_H 4,2 und Raumtemperatur innerhalb 20 min praktisch vollständig. Man muß nicht erwärmen oder Stabilisatoren wie Gelatine oder Gummiarabicum anwenden. Die zu untersuchende Lösung und die Aluminonlösung sollen zunächst auf p_H 4,2 gebracht und dann erst zusammengegossen werden. Es ist unrichtig, die Farbstofflösung wenn auch nur vorübergehend alkalisch zu machen oder, wie es mitunter vorgeschrieben wird, den p_H-Wert erst nach Zusammengießen der Reaktionskomponenten mit Ammoniak und Salzsäure einzustellen. In der Nähe des Absorptionsmaximums des Komplexes (etwa 525 mμ) gilt das Beersche Gesetz in bezug auf den Aluminiumgehalt der Lösung. Weicht man vom Maximum ab, so ergeben sich gekrümmte Kurven. Für Betriebsanalysen ist es nicht notwendig, mit Spektralphotometer zu arbeiten, es genügt ein Colorimeter, wenn eine genaue Eichkurve für jede Farbstoffpartie angefertigt wird. A. Kurtenacker.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1334 (1949).

Zinn. *Um die quantitative elektrolytische Zinnabscheidung* aus salzsaurer Lösung durchzuführen, ist nach A. J. LINDSEY[1] zu verhindern, daß beim Waschen Gewichtsverluste durch Wiederauflösen des Niederschlags entstehen. Zu diesem Zwecke benutzt man eine frisch verkupferte Platinelektrode und neutralisiert die Lösung am Ende der Bestimmung, wenn größere Mengen von Ammoniumsalzen in der Lösung vorhanden sind. Die Vorschriften von A. J. LINDSEY und H. J. S. SAND[2] sind genau zu beachten. Waschen und Trocknen der Elektrode sind möglichst rasch durchzuführen. Ob Stanni- oder Stannosalze vorliegen, hat keinen Einfluß auf die Genauigkeit.

Eine 100—300 mg Zinn entsprechende Menge aus Lagermetall, Loten oder Bronzen wird in 10—12 ml Salzsäure + 5 ml Wasser gelöst, als Depolarisator fügt man 2 g Hydrazinsulfat oder Hydroxylaminhydrochlorid hinzu und elektrolysiert unter Kontrolle des Kathodenpotentials bei 40—45°. Die Kathode weist eine Spannung von —0,6 bis —0,75 V, bezogen auf die mit Kalomel gesättigte Hilfselektrode von SAND, auf[3].

Zur Bestimmung von Zinn in Rohzinn gibt S. KALLMANN[4] ein direktes, zeitsparendes und genaues Verfahren durch Titration mit Kaliumjodat an.

Genau 5,0 g (10 g für größere Genauigkeit als 0,05%) Zinnschnitzel oder Drehspäne werden im bedeckten 750 ml-ERLENMEYER-Kolben in 100 ml kalter konzentrierter Salzsäure in 2—3 Std gelöst; zur Beschleunigung darf nicht höher als bis 60° erwärmt werden. Größere Rückstände von Kupfer usw. werden mit ganz wenigen Milligramm Kaliumchlorat gelöst; geringere unlösliche Mengen unter einigen Milligramm bleiben unberücksichtigt. Die Lösung wird mit 10 g Natriumchlorid versetzt und mit heißem Wasser bis etwa 300 ml verdünnt. Wenn Chlorat angewendet wurde, fällt man Kupfer usw. mit ein paar Gramm kohlenstoffarmem Eisendraht aus. Dann gibt man zwei Nickelstreifen von je 5 g in den ERLENMEYER-Kolben, verschließt mit einem Gummistopfen, durch den eine umgebogene, außen bis in Höhe des Flaschenbodens herabreichende Röhre führt. In 75 min wird auf etwa 200 ml eingekocht, dann steckt man das Außenende der Röhre in eine heiße Bicarbonatlösung und kühlt den Kolben. Gesondert löst man 2,940 g Kaliumjodat (berechnet für 98%iges Zinn) mit 0,5 g Natriumcarbonat in 100 ml 60—70° warmem ausgekochten Wasser verlustlos auf und gießt die Lösung quantitativ zur reduzierten Lösung, wobei durch Rühren ein Festsetzen von Jod auf Nickel oder dem Kupferniederschlag zu vermeiden ist. Mit einer weiteren verdünnten Kaliumjodatlösung (3 g/l) und Stärkezusatz wird auf Blau zu Ende titriert, wobei Luftoxydation durch Durchleiten von Kohlensäure verhindert wird. Eine Parallelprobe mit reinem Zinn dient zum Vergleich. H. ZELLNER.

Titan. *Bei der cerimetrischen Titanbestimmung* empfehlen V. S. SYROKOMSKIJ und E. V. SILAJEWA[5] den Zusatz von Ammoniumsulfat oder Essigsäure. Beide Substanzen bilden Komplexe mit dem dreiwertigen Titan, die gegen Luftsauerstoff beständig sind. Es erübrigt sich daher die Anwendung von inerten Schutzgasen. Als empfindlicher Indikator

---

[1] Analyst **75**, 104 (1950); vgl. Analyst **65**, 498 (1940).
[2] Analyst **59**, 328 (1934); vgl. diese Z. **90**, 299 (1934); **102**, 124 (1935).
[3] vgl. auch A. FISCHER, Z. Elektrochem. **13**, 469 (1907).
[4] Analytic. Chemistry **22**, 729 (1950).
[5] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 1015 (1949).

zur Titration von Titan auch in Gegenwart von Eisen wird Kakothelin verwendet. Auch Methylenblau ist brauchbar, aber nur bei Temperaturen zwischen 40 und 50° C. Anschließend kann sofort mit Phenylanthranilsäure als Indikator das Eisen titriert werden. Als Urtitersubstanz zur Einstellung der Cer(IV)-sulfatlösung wird chemisch reines Titandioxyd verwendet, das nach Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat in 1 : 10 verdünnter Schwefelsäure gelöst wird.

Zur *Titanbestimmung in Ferrotitan* schließt man 0,25 g Probe im Platintiegel mit 3 g Soda-Salpetermischung (20 : 1) durch Schmelzen bei 800—1000° C auf und laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus. Der unlösliche Rückstand von Natriumtitanat wird abfiltriert und 4—6mal mit 1%iger Sodalösung gewaschen. Dabei gehen Chrom und Vanadium quantitativ in Lösung. Das Filter mit dem Rückstand wird verascht, mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen und in 1 : 10 verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird unter Zugabe von Cadmiumspänen bis zum Auftreten einer Violettfärbung erwärmt. Hierauf werden 15 ml gesättigte Ammoniumsulfatlösung oder 10 ml Eisessig zugesetzt und die Lösung zur Vervollständigung der Reduktion durch einen Cadmiumreduktor gegeben, der anschließend 3—4mal mit 1 : 10 verdünnter Schwefelsäure nachgewaschen wird. Nach Zusatz der Indikatorlösung wird mit Cer(IV)-sulfatlösung bis zum Farbumschlag von Violett nach Hellgelb titriert. — Zur Analyse von *Titan-Magnetiterz* löst man 0,5 g in Salpetersäure (1,40), setzt 20 ml Schwefelsäure (1 : 1) zu und erhitzt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Nach Verdünnen mit 40 ml Wasser wird der unlösliche Rückstand abfiltriert und 4—5mal mit 1 : 5 verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Nach Veraschen des Filters raucht man mit Schwefelsäure-Flußsäure zur Entfernung von Kieselsäure ab, schließt mit Kaliumpyrosulfat auf, laugt die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure aus und vereinigt die erhaltene Lösung mit der ursprünglichen Lösung. Hierauf neutralisiert man mit Ammoniak, löst die entstandene Trübung mit Schwefelsäure und setzt weitere 2 ml Schwefelsäure (1 : 1) auf je 100 ml Lösung zu. Die Reduktion und Titration dieser Lösung werden wie bei Ferrotitan ausgeführt. Statt mit Säure kann man das Titan-Magnetiterz auch mit der 8fachen Menge Natriumperoxyd aufschließen, die Schmelze mit 100 ml Wasser 10—15 min kochen, den Rückstand abfiltrieren und 4—5 mal mit heißer 1%iger Sodalösung waschen. Hierauf wird der Rückstand mit heißer verdünnter Schwefelsäure vom Filter gelöst und mit heißem Wasser nachgewaschen. Anschließend wird mit Ammoniak neutralisiert und wie vorstehend weiter verfahren. — Zur *Bestimmung von Titanmengen von 0,2—5 mg* empfiehlt sich die Anwendung eines Cadmium-Bürettenreduktors. Die titanhaltige Lösung wird nach Zusatz der komplexbildenden Reagenzien und teilweiser Reduktion mit Cadmiumspänen in einem Meßkolben mit verdünnter Schwefelsäure aufgefüllt. Der Reduktor wird mit dieser Lösung 3—4mal durchgespült und dann bis zur Nullmarke aufgefüllt. Dann titriert man mit dieser Lösung eine vorgelegte Menge Cer(IV)-sulfatlösung mit Kakothelin als Indikator bis zum Umschlag von Gelb nach Violett.

W. Antoni.

Für die polarographische Bestimmung von Titan in Farbpigmenten gibt B. R. Potts[1] ein einfaches Schnellverfahren an, welches durch die üblichen in Titanfarben vorkommenden Begleitstoffe wenig beeinträchtigt wird.

100—300 mg Trockenpigment (je nach Titangehalt) vermischt man gut mit 7 g Kaliumhydrogensulfatkrystallen, fügt genau 20 ml Schwefelsäure (D, 1,84)

[1] Canad. J. Res. (Sect. F), **28** 128 (1950).

hinzu und erhitzt bedeckt bis zum Entweichen von Schwefelsäurenebeln, von da ab noch genau weitere 20 min unter gelegentlichem Umschwenken. Man kühlt und überträgt Lösung und Waschwässer mit einem Volumen von höchstens 50 ml in einen 100 ml-Meßkolben, setzt genau 15 ml 25%ige Weinsäurelösung zu und füllt zur Marke auf. Einen klaren, von Niederschlägen abdekantierten Anteil der gut durchgemischten Lösung mißt man in der polarographischen Zelle. Die meisten üblichen Begleitstoffe verursachen keine wesentlichen Fehler. Chrom, Eisen und Aluminium stören nur, wenn ihr Anteil gegen zwei Drittel der Titanmenge beträgt mit einem Fehler von etwa 2%. Kupfer und Antimon müssen zuvor beseitigt werden, indem man die digerierte, auf 100 ml gebrachte Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt, filtriert, mit Schwefelwasserstoffwasser wäscht, auf ein kleines Volumen zur Beseitigung von Schwefelwasserstoff einkocht und auf 100 ml auffüllt. Zinkoxyd (Lithopone) Bariumsulfat, Bleifarben usw. stören nicht. H. Zellner.

Blei. Das *α-Isatinoxim* eignet sich nach V. Hovorka und L. Diviš[1] auf Grund der geringen Löslichkeit seiner Blei(II)-Verbindung (etwa $2 \cdot 10^{-4}$) zum quantitativen Fällungsreagens für Bleisalze. Freie Mineralsäuren und Alkalihydroxyde stören infolge Zersetzung. Ammoniumcitrat, -tartrat und Kaliumnatriumtartrat verhindern die quantitative Abscheidung. Auch größere Mengen von Ammoniumchlorid und -acetat wirken etwas löslichkeitserhöhend, doch läßt sich Blei unter gewissen Bedingungen in ammoniumacetathaltigen Lösungen von Bleisulfat und -jodid bestimmen. Angaben über Störungen durch Schwermetallkationen wie $Hg^{..}$, $Ag^{.}$ und andere fehlen. Die meist negativen Fehler der Methode betragen, nach kleinen Bleimengen hin steigend, 0,2—1% und mehr.

Verfahren: a) Zu einer Lösung von 0,005—0,5 g Bleinitrat in 10—50 ml gibt man einen Überschuß einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von 2-Isatinoxim (etwa 1,5 ml je mg Blei; ein großer Überschuß an Reagens stört nicht). Die schwach kochende Reaktionsmischung versetzt man tropfenweise unter Rühren mit verdünntem Ammoniak (1 : 20). Sobald eine braune Trübung eintritt, unterbricht man das Zutropfen und fährt damit erst wieder fort, wenn sich die Lösung unter Abscheidung eines blauen krystallinen Niederschlages geklärt hat. Bleibt die Trübung bei weiterem Zutropfen schließlich aus, gießt man 10 ml dieses Ammoniaks in die Mischung und läßt bei bedecktem Gefäß 10 min, bei kleinen Bleimengen 15 min weiterkochen. Bei besonders geringem Bleigehalt (etwa 5 mg) unterbleibt die Trübung, die Lösung färbt sich dann sofort rot. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte wird die Lösung filtriert, der Niederschlag mehrmals mit 50 ml kaltem Wasser dekantiert und solange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit nur noch hellgelb gefärbt ist. Für 0,1 g Blei benötigt man etwa noch 50 ml Wasser. Schließlich wäscht man mit 10 ml Äthanol und 6—10 ml Äther, trocknet im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid oder bei 105—110° 45 min (0,14 g Salz) bis 90 min (0,3 g Salz). Der Faktor für Blei beträgt 0,5641. —b) *In Gegenwart von Ammoniumchlorid und -acetat* verwendet man zur tropfenweisen Fällung verdünntes Ammoniak (1 : 3), setzt dann 5 ml konzentriertes Ammoniak hinzu, kocht weitere 20 min und läßt 4 Std stehen. Die Dekantation führt man mit je 2 Portionen von 50 ml Ammoniak (1 : 30) und 2 Portionen Wasser aus. Der Gehalt an Ammoniumchlorid und -acetat darf höchstens 2 bzw. 5 g/140 ml betragen. — c) Zur *Bleibestimmung in bleisulfat- und bleijodidhaltigen Proben* löst man z. B. 0,1 g dieser Salze in 20 ml einer 10%igen Ammoniumacetatlösung und gibt einen Überschuß der Reagenslösung (etwa 10 ml Überschuß) hinzu. Aus der siedenden Lösung scheidet man das Blei

[1] Coll. československ. chem. Commun. **14**, 473 (1949).

durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak (1 : 3) ab. Zum Schluß fügt man noch einmal die gleiche Menge dieses Ammoniaks (etwa 6 ml) hinzu und erhält 15 min in schwachem Sieden. Nach dem Kochen soll die Lösung noch einen deutlichen Geruch nach Ammoniak aufweisen. Man läßt 4 Std stehen und verfährt weiter, wie unter (b) beschrieben. — Das Reagens kann durch Umsatz mit Oxal- oder Schwefelsäure und Umkrystallisieren regeneriert werden. H. MESECH.

Für die volumetrische Bestimmung von Blei in Anwesenheit von Kupfer empfiehlt G. MANNELLI[1] auf Grund umfangreicher Untersuchungen folgende Arbeitsweise:

1 g der Hartblei- oder Weißmetall-Legierung wird wie üblich in Salpetersäure aufgelöst. Man filtriert in einen 200 ml-Meßkolben, wäscht den Niederschlag, füllt zur Marke auf und prüft auf Cu. Ist es abwesend, so neutralisiert man in 50 ml der Stammlösung die überschüssige Säure und titriert bei Kochhitze mit 0,2 n oder 0,1 n Na_2HPO_4-Lösung gegen Bromkresolgrün. Im Äquivalenzpunkt (p_H = 4,8) ist der Indikator grünblau. In Cu-Gegenwart überträgt man 75 ml in einen 100 ml-Kolben, neutralisiert, fügt 4—5 ml einer alkoholischen 1%igen Salicylaldoximlösung zur Ausfällung von Cu hinzu und titriert 50 ml des Filtrats wie beschrieben. 1 ml der 0,1 n Na_2HPO_4-Lösung entspricht 0,00518 g Pb. Bei einer Größenordnung von 0,2—0,65 g $Pb(NO_3)_2$ und in Anwesenheit von 0,1—1,3% Cu schwanken die Fehler der Pb-Werte zwischen — 0,55 und + 0,40%. H. FREYTAG.

Zur Trennung von Blei und Wismut in leichtschmelzenden Legierungen gibt A. T. ETHERIDGE[2] einen nützlichen Hinweis. Gewöhnlich wird nach Abscheidung von Zinn mit Salpetersäure das Blei und Wismut enthaltende Filtrat mit Schwefelsäure bis zum Auftreten von Dämpfen abgeraucht, verdünnt und Blei als Sulfat abfiltriert, wobei aber häufig Wismut eingeschlossen wird. Es wurde nun gefunden, daß dies nur dann eintritt, wenn bei höheren Temperaturen von 350—400° abgeraucht wird, während bei 250° Bleisulfat frei von Wismut bleibt. H. ZELLNER.

Kleine Mengen Wismut der Größenordnung 0,01% in Blei bestimmen H. GROTHE und M. NECKERMANN[3] nach einer Methode, welche in einer Kombination des colorimetrischen Thioharnstoffverfahrens nach C. MAHR[4] mit einer von der *Norddeutschen Affinerie* mitgeteilten Trennungsmethode besteht. Bei dieser wird die Hauptmenge des Bleis als Chlorid abgeschieden und dann das Wismut samt zugesetztem Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Arsen braucht vor der Wismut-Bestimmung mit Thioharnstoff nicht wieder entfernt zu werden, da es diese, wie MAHR festgestellt hat, nicht stört.

Ausführung der Bestimmung: 2 g des Metalls werden mit 10 ml konzentrierter Salpetersäure und 50 ml Wasser in Lösung gebracht; die Lösung wird zur Trockene gedampft, der Rückstand mit 300 ml Wasser und 30 ml konzentrierter Salzsäure (D 1,19) gelöst und die Lösung abgekühlt. Man filtriert das ausgefallene Bleichlorid ab und wäscht mit kaltem Wasser, dem auf 100 ml 3 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurden, aus. Das Filtrat versetzt man mit etwa 50 mg Arsen(III)-oxyd, erwärmt auf 90° und leitet 20 min Schwefelwasserstoff ein. Man filtriert sofort, wäscht mit schwefelwasserstoffgesättigtem, 3% konzentrierte Salzsäure enthaltendem Wasser von 90°, spritzt den Niederschlag in einen ERLENMEYER-Kolben, löst ihn in Salpetersäure, gibt den Veraschungsrückstand des Filters dazu und dampft

[1] Ann. Chim. applicata **39**, 657 (1949).
[2] Analyst **75**, 279 (1950).
[3] Z. Erzbergbau **2**, 360 (1949).
[4] Diese Z. **94**, 161 (1933).

zur Trockene. Der Trockenrückstand wird mit 5,5%iger Salpetersäure (D 1,03) aufgenommen, die Lösung in eine Heinsche Flasche von 75 ml, die 5 g festen Thioharnstoff enthält, gegeben und colorimetriert.

Die ursprünglich von C. Mahr angegebene Methode, bei welcher das Blei mit überschüssigem Thioharnstoff gefällt und durch Filtrieren beseitigt wird, ist nach Grothe und Neckermann sehr zuverlässig, jedoch nur bei Wismutgehalten über 0,01%. Eine von K. W. Grosheim-Krysko[1] empfohlene Modifikation des Verfahrens von Mahr, bei welcher die Abscheidung von Blei durch Weinsäure verhindert werden soll, mißlingt meist wegen vorzeitiger Krystallausscheidungen.

A. Eichler.

Thorium. *Eine colorimetrisch-spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Thorium* in Mengen von 5—80 μg haben P. F. Thomason, M. A. Perry und W. M. Byerly[2] auf einer von V. I. Kuznetsov[3] beobachteten Reaktion aufgebaut. Diese besteht in der Bildung eines roten Niederschlags aus salzsaurer Lösung mit 1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure, $H_2O_3As \cdot C_6H_4 \cdot N = N \cdot C_{10}H_4 \cdot OH(SO_3H)_2$. Das Absorptionsmaximum liegt bei 545 mμ im p_H-Bereich von 0,2—1,0. Fluor-, Oxalat-, Phosphat- und große Mengen Sulfat-Ion dürfen nicht zugegen sein. Störungen durch 4wertiges Uran und organische Säuren werden durch vorhergehende Behandlung mit Salpetersäure und Perchlorsäure beseitigt. Von Fluor-Ion kann man das Thorium durch eine Hydroxydfällung mit einigen Milligramm Aluminium trennen. Eisen(III)-salze werden durch kurzes Kochen mit 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung reduziert. Mit dieser Methode lassen sich dann 50 μg Thorium in Gegenwart von 1000 μg Eisen und Uran mit einem Fehler von weniger als 5% bestimmen.

Ausführung der Bestimmung in Lösungen, die organische Substanzen und vierwertiges Uran enthalten: Eine Menge mit 5—80 γ Thorium wird in einem kleinen Becherglas zunächst ohne Zusatz, dann wiederholt mit konzentrierter Salpetersäure und schließlich mit 0,5 ml konzentrierter Salpetersäure, 0,5 ml Wasser und 1 ml 70% iger Perchlorsäure zur Trockene verdampft. Man nimmt mit 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure auf und bringt in ein mit Schliffstopfen versehenes 10 ml-Meßkölbchen. Nach Zusatz von 1,0 ml 0,1% iger wäßriger Lösung des Reagenses füllt man zur Marke auf und mißt in einer 1 cm-Küvette bei 545 mμ im Spektrophotometer. Die Vergleichslösung wird durch Auffüllen von 5 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 1,0 ml, der Reagenslösung auf 10 ml bereitet.

Die *1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure* wird nach Kuznetsov wie folgt hergestellt: Zu 2,17 g o-Aminophenylarsinsäure, in 40 ml Wasser, gibt man 3 ml Salzsäure (D 1,12), kühlt ab und diazotiert mit 5,0 ml 2 n Natriumnitritlösung. Man filtriert und mischt sofort mit einer filtrierten Lösung von 4,2 g 2,3,6-naphtholsulfosaurem Natrium (R-Salz) und 4 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 40 ml Wasser. Man läßt 2—3 Std stehen, erwärmt dann langsam, wodurch der gebildete rote Niederschlag in Lösung geht, und gibt 14 g festes Natriumchlorid zu. Beim Abkühlen wird die Masse dick. Man filtriert, preßt die Flüssigkeit aus und wäscht die erhaltenen rubinroten Krystalle mit kaltem Wasser aus. In Alkohol sind sie nicht löslich, in Wasser und verdünnten Säuren lösen sie

[1] Diese Z. **121**, 399 (1941).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1239 (1949).

[3] J. allgem. Chem. (USSR) **14**, 914 (1944).

sich mit orangegelber, in Alkalien mit orangeroter und in konzentrierter Schwefelsäure mit rosaroter Farbe.

B. F. Rider und M. G. Mellon[1] teilen *eine Methode zur indirekten photometrischen Bestimmung von Thorium* mit. Das Prinzip der Methode besteht in der Fällung des Thoriums mit einem bekannten Überschuß an Oxalsäure-Standardlösung, Oxydation des Oxalsäureüberschusses mit einem ebenfalls bekannten Überschuß an Kaliumpermanganatlösung und Bestimmung der Absorption der nicht verbrauchten Kaliumpermanganatmenge bei 525 mμ. Diese Absorption ist dem Thoriumgehalt proportional. Zuverlässige Bestimmungen können mit 3—30 mg Thorium ausgeführt werden. Störende Stoffe können durch Abscheidung an der Quecksilberkathode oder durch Fällung des Thoriums mit Kaliumjodat abgetrennt werden.

Zur Fällung des Thoriums und zu dessen Trennung von den seltenen Erden des Monazitsandes empfehlen L. Gordon, C. H. Vanselow und H. H. Willard[2] Tetrachlorphthalsäure in wäßriger Lösung ohne Alkoholzusatz. Man erhält kristalline, leicht filtrierbare Niederschläge, wenn man die Lösung nach Zusatz des Fällungsmittels unter dauerndem Rühren auf 70—80° erwärmt. Geringe Mengen von Thorium (unter 50 mg) fallen oft erst 2 Std nach Reagenszusatz aus. Durch Einstellen des p_H-Wertes der Lösung auf 1,0—1,2 und Umfällen erreicht man vollständige Fällung mit einwandfreier Trennung von Lanthan, Cer(III), Praseodym, Neodym und Yttrium.

Ausführung: Die das Thorium und die seltenen Erden aus der 2. Harnstoff-Methyloxalatfällung[3] als Perchlorate enthaltende Lösung wird in der Kälte mit 200 ml Wasser verdünnt, mit 1 g Natriumjodid versetzt und auf einen p_H-Wert von 1,5—1,6 gebracht. Nach Zusatz von 200 ml 0,3% iger Tetrachlorphthalsäurelösung (= 2,5facher Überschuß für 0,1 g Thoriumoxyd) stellt man auf p_H 1,0—1,1 ein und erhitzt unter dauerndem, starkem Rühren auf 70°—80°, hält unter Rühren etwa 1½ Std auf dieser Temperatur, filtriert und wäscht mit kalter 0,1% iger Tetrachlorphthalsäurelösung, welche mit Salzsäure auf p_H 1,5 gebracht wurde. Der Niederschlag wird mit heißer 2% iger Natronlauge in Thoriumhydroxyd umgewandelt; Rührer, Fällungsgefäß und Filter werden mit der Natronlauge mindestens 10mal gewaschen. Der Niederschlag wird mit heißer 2 n Salzsäure in das Fällungsgefäß gelöst und die Fällung in der angegebenen Weise wiederholt. Man filtriert den nun erhaltenen Niederschlag in einen Filtertiegel und wäscht wie oben aus. Der Tiegel wird bei 110° getrocknet, im Muffelofen langsam auf 350° erhitzt und 45 min bei dieser Temperatur gelassen. Nach darauffolgendem 1stündigem Glühen bei 850° wägt man das ThO_2. A. Eichler.

Eine neue Farbreaktion auf Wismut-Ion wird von B. N. Afanas'ev und A. V. Uralskaja[4] angegeben.

Zu der zu untersuchenden schwachsauren Lösung werden 1—2 Tropfen Methylrot und tropfenweise 0,1 n Chloraminlösung (Chloraminnatriumsalz von p-Toluolsulfon-

[1] Analytica Chimica Acta **2**, 370 (1948).

[2] Analytic. Chemistry **21**, 1323 (1949).

[3] Willard, H. H. und L. Gordon: Analytic. Chemistry **20**, 165 (1948); vgl. diese Z. **130**, 73 (1949).

[4] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 1177 (1949).

chloramid) zugegeben. In Gegenwart von Wismut-Ionen tritt eine charakteristische flieder-violette Färbung ein. Cu", Pb", Cd", Hg' und Hg" rufen diese Reaktion nicht hervor und stören die Bestimmung nicht. Die Reaktion tritt noch bei einer Wismutkonzentration von 1 : 10000 ein. A. Trofimow.

Chrom. *Über die volumetrische Bestimmung von Chrom in Chromeisenstein* (Chromit) unter Berücksichtigung von Vanadat und Arsenat haben W. Furness[1], P. J. Hardwick[2], sowie F. J. Bryant und P. J. Hardwick[3] Untersuchungen angestellt. Als Aufschlußmethode wurde die Schmelze mit Natriumperoxyd dem nassen Aufschluß mit Perchlorsäure mit oder ohne Schwefelsäure vorgezogen, da letzteres Verfahren leicht etwas zu niedrige Resultate liefert.

Die Bestimmung von Cr_2O_7'' durch Zugabe eines Überschusses an 0,1 n Lösung von Mohrschem Salz und Rücktitration mit Permanganat gibt sehr genaue Werte, und zwar sowohl ohne Indikator als auch mit Diphenylaminsulfonat oder Ferroin als Indikator. Mit N-Phenylanthranilsäure oder Disulfinblau sind die Endpunkte weniger scharf. Die Bestimmung wird durch Phosphorsäure oder Arsensäure nicht beeinträchtigt.

In Gegenwart von Vanadat sind die Ergebnisse wegen der langsamen Rückoxydation des zunächst entstandenen Vanadylsalzes unsicher. Die Rücktitration verläuft nur bei höherer Temperatur (40—50°) und in schwach saurer Lösung scharf. Mit *Nitroferroin* (5-Nitro-1,10-phenanthrolineisen(II)-sulfat)[4] als Indikator kann man dagegen auch bei Raumtemperatur gute Resultate erhalten, wenn man in 3 n—4 n schwefelsaurer Lösung arbeitet. Da die letzten Anteile Permanganat recht langsam reagieren, ist bei Zusatz der letzten 0,5 ml 0,1 n Permanganatlösung jedesmal 5 min zu warten.

Bei der *direkten* potentiometrischen Titration von Dichromat-Ion mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung erhielten M. Eppley und W. C. Vosburgh[5] zu hohe Resultate, d. h. die Chromatlösung oxydiert mehr Eisen, als ihrem Titer entspricht. W. Furness hat diese Erscheinung unter Verwendung von Bariumdiphenylaminsulfonat, Ferroin, N-Phenylanthranilsäure bestätigt. 0,5046 g Kaliumdichromat ergaben um 1,6 mg zu hohe Werte, wenn der Permanganat-Titer der Eisen(II)-Lösung der Rechnung zugrunde gelegt wird. Stellt man aber den Titer gegen 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und arbeitet man auch sonst unter gleichen Bedingungen, so weichen die erhaltenen Werte um höchstens 0,04% vom tatsächlichen

[1] Analyst **75**, 2 (1950).
[2] Analyst **75**, 9 (1950).
[3] Analyst **75**, 12 (1950).
[4] Hammett, L. P., G. H. Walden und S. M. Edmonds, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1092 (1934); vgl. diese Z. **99**, 428 (1934); Smith, G. F. und C. A. Getz, Jnd. Eng. Chem., Anal. Edit. **10**, 304 (1938); Smith, G. F. und F. P. Richter, Jnd. Eng. Chem., Anal. Edit. **16**,580 (1944); Phenanthrolin and Substituted Phenanthroline Indicators. Their Preparation, Properties and Applications to Analysis. Issued by the G. F. Smith Chemical Co, 1944.
[5] J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2148 (1922).

Gehalt ab. Arsenat-Ion stört nicht, dagegen Vanadat, das bei der Oxydation mit Dichromat im vierwertigen Zustand bleibt.

Zur Prüfung der von W. Furness erhaltenen Resultate auf die Anwendbarkeit für die Analyse von Chromit stellte P. J. Hardwick[1] Versuche mit synthetischen Chromeisenstein-Gemischen an, die sich, nach Schmelzen mit Natriumperoxyd, besonders auf die Nachoxydation der Lösung des Chromat-Ions bezogen. Die Verwendung eines großen Überschusses an Kaliumpermanganat nach H. Vignal[2] gab um 1—2% zu hohe und die Methode der alkalischen Filtration nach J. W. Mellon und H. V. Thompson[3] zu niedrige Resultate. Dagegen lieferte das Verfahren der Nachoxydation mit Ammoniumpersulfat und Silbernitrat[4] oder mit Permanganat in geringem Überschuß auf etwa 0,05% genaue Werte.

Diese beiden Verfahren wurden deshalb von F. J. Bryant und P. J. Hardwick[5] für die Analyse von natürlichen Chromiten herangezogen. Vanadium muß dabei allerdings in einem besonderen Versuch bestimmt und die ihm entsprechenden Werte müssen bei der Berechnung berücksichtigt werden.

Ausführung der Bestimmung: 0,5 g der fein zerriebenen und getrockneten Probe werden in einem Nickeltiegel von 40 ml Inhalt mit 5 g Natriumperoxyd durch 5 min langes Schmelzen wie üblich aufgeschlossen, die Schmelze wird in 100 ml Wasser zerfallen gelassen und die Lösung 10 min gekocht. Nach Entfernen und Abspülen des Tiegels erwärmt man mit 120 ml verdünnter Schwefelsäure 1 + 3, bis der Niederschlag gelöst ist, spült in einen 1 l-Erlenmeyer-Kolben, verdünnt auf etwa 500 ml und setzt 5 ml konzentrierte Salpetersäure (D 1,42) zu.

Zum Arbeiten nach der *Persulfatmethode* gibt man nun 25 ml 1%ige Silbernitratlösung, 5 g Ammoniumpersulfat sowie einge Siedesteinchen zu und erhitzt 15 min zu lebhaftem Sieden, um den Persulfatüberschuß zu zerstören. Die etwas abgekühlte Lösung versetzt man mit 20 ml verdünnter Salzsäure 1 + 3 und kocht wieder 15 min zur Beseitigung des Chlors. Nach Abkühlen setzt man 100 ml 0,1 n Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung zu, 25 ml konzentrierte Phosphorsäure (D 1,75) sowie 5 Tropfen 0,3%ige wäßrige Bariumdiphenylaminsulfonatlösung und titriert mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung zurück.

Für die etwas schneller arbeitende „*Permanganat in geringem Überschuß-Methode*" versetzt man die wie oben mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit 5 ml konzentrierte Salpetersäure, erwärmt, bis der Niederschlag gelöst ist, bringt in einen 1 l-Erlenmeyer-Kolben und verdünnt mit Wasser auf 500 ml. Nun gibt man 1—2 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung zu, bis die Farbe der Lösung deutlich dunkler wird und erhitzt 5 min zum Sieden. Nach dem Abkühlen setzt man 20 ml 1 + 3 verdünnte Salzsäure und einige Siedesteinchen zu und kocht 15 min zur Zerstörung von Permanganat, Mangan(IV)-oxyd und zur Verjagung des Chlors. Nach dem Abkühlen setzt man 100 ml 0,1 n Eisen(II)-Ammoniumsulfatlösung zu und titriert wie angegeben mit Kaliumdichromat zurück.

---

[1] Analyst **75**, 9 (1950).

[2] Bull. Soc. Chim. **45**, 171 (1886).

[3] Quantitative Inorganic Analysis **1938**, S. 527.

[4] Hillebrand, W. F. and G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analaysis **1929**, S. 408—415; Cunningham, T. R. und McNeill, T. R., Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **1**, 70 (1929); vgl. diese Z. **79**, 208 (1930).

[5] Analyst **75**, 12 (1950).

Bei der direkten Titration von Chromat-Ion mit arseniger Säure und Diphenylamin als Indikator setzen Z. Szabó und L. Csányi[1] Kaliumjodid zu der Lösung, wodurch der Farbwechsel des Indikators reversibel wird. Ohne Zusatz bleibt die violettblaue Farbe bestehen, wenn auch kein Chromat-Ion mehr vorhanden ist. Vermutlich wird das intensiv gefärbte Diphenylbenzidinviolett unter dem Einfluß von Jodid-Ion als Katalysator zu farblosem Diphenylbenzidin reduziert. Da die Reaktion zwischen Arsenit- und Chromat-Ion selbst zu langsam verläuft, fügen die Verfasser nach dem Vorgehen von E. Zintl und Ph. Zaimis[2] noch Mangan(II)-sulfat als Katalysator zu.

Ausführung der Bestimmung: Man verdünnt die mit 5—6 ml konzentrierter Schwefelsäure angesäuerte Analysenlösung mit Wasser auf 50—60 ml, setzt zur abgekühlten Lösung 5 ml Katalysator-Lösung und 1 Tropfen einer Lösung von 1 g Diphenylamin in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure. Dann titriert man mit arseniger Säure bis zum Farbumschlag blau-hellgrün. Kehrt die blaue Farbe innerhalb 5 min zurück, so setzt man noch 1 Tropfen der Arsenigsäure-Lösung zu.

Die *Katalysatorlösung* wird hergestellt durch Lösen von 0,021 g Kaliumjodid und 0,005 g Mangansulfat in 250 ml Wasser. Die *saure* 0,1 n Lösung von *arseniger Säure* wird bereitet durch Lösen von 4,948 g Arsen(III)-oxyd in einer konzentrierten Lösung von 5 g Natriumhydroxyd, Verdünnen, Ansäuern mit 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und Auffüllen zur Marke. Diese Lösung wird gelegentlich mit alkalischer Arsenitlösung verglichen, die sehr titerbeständig ist.

Bei Anwendung des Verfahrens zur Chrombestimmung im Stahl muß Eisen durch Zugabe von Ammoniumfluorid maskiert werden. Quecksilber- und Thiocyanat-Ionen stören. A. Eichler.

Ein Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung von Chromaten und Chloriden nebeneinander in ammoniakalischen Medium beschreiben M. B. Schtschigol und S. M. Birnbaum[3]. Bei der Titration von Chromat in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat treten 3 Potentialsprünge auf, die auf die Bildung folgender Komplexe schließen lassen: $[Ag(NH_3)_2(CrO_4)_2]^{-3}$ mit der Koordinationszahl 6 des Silberatoms, $[Ag(NH_3)_2CrO_4]^{-1}$ mit der Koordinationszahl 4 und $[Ag(NH_3)_2]_2CrO_4$ mit der Koordinationszahl 2. Zur Bildung dieser Komplexe ist die Anwesenheit der stöchiometrisch notwendigen Menge an Ammoniak erforderlich. Zur Bildung des löslichen Komplexes $[Ag(NH_3)_2Cl_2]^{-1}$ in chloridhaltigen Lösungen mit Silbernitrat ist dagegen ein 20facher molarer Überschuß an Ammoniak notwendig. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorid und Chromat können daher bei einer bestimmten Ammoniakkonzentration, die nur zur Bildung des Chromatkomplexes ausreicht, die Fällung der Chlor-Ionen als Silberchlorid aber nicht verhindert, beide Anionen nacheinander potentiometrisch titriert werden. Dabei zeigt der erste Potentialsprung die Menge des Chlorids, der zweite die Menge des Chromats an. Um das Auftreten eines störenden kleinen Potentialsprungs zu verhindern, der durch Adsorption von Chromat-Ionen an dem Silberchloridniederschlag erklärt wird, setzt man Ammoniumnitrat zu. So

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1144 (1949).
[2] Z. angew. Chem. **41**, 543 (1928); vgl. diese Z. **93**, 39 (1933).
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 1027 (1949).

können z. B. 10 ml einer 0,1 n Chloridlösung und 4.9 ml 0,1 n Chromatlösung in Gegenwart von 20 ml 0.1 n Ammoniaklösung mit 0.05 n Silbernitratlösung titriert werden. Die Einstellung des Potentials erfordert in der Nähe des Äquivalenzpunktes etwa 4 min. Das Material der Indikatorelektrode (vermutlich Silber) wird in der Arbeit nicht genannt.

W. Antoni.

Molybdän. *Die colorimetrische Bestimmung von Molybdän in pflanzlichem Material mittels Rhodanid und Zinn(II)-chlorid* kann nach I. Barshad[1] durch Zusatz von Eisen(III)- und Nitrat-Ionen wesentlich verbessert werden. Der Zusatz erhöht die Empfindlichkeit des Verfahrens infolge Verstärkung der Farbintensität, außerdem wird der Farbkomplex stabilisiert. Nach den experimentellen Untersuchungen des Verfassers verhindern Eisen(III)- und Nitrat-Ionen einerseits eine zu weitgehende Reduktion des Molybdats durch Zinn(II)-chlorid, andererseits vermögen sie den Anteil des Molybdäns, der sich in dem Ausgangsmaterial, bzw. in dem saurem Aschenauszug in reduzierterem Zustand befindet, in die für die Farbreaktion erforderlichen höheren Oxydationsstufen zu überführen. Die experimentellen Befunde werden durch theoretische Erörterungen ergänzt.

Ausführung: Die Veraschung des bei 100° getrockneten pflanzlichen Materials wird nach Zusatz von 1 ml Äthanol durch Abbrennen in einer Porzellanschale eingeleitet. Darauf erhitzt man über kleiner Flamme bis zur Oxydation des größten Teils des Materials und bringt dann die Schale für 2—5 min in einen Muffelofen (450—500°.) Ist die Asche carbonathaltig (Leguminosen), wird mit verdünnter HNO_3 neutralisiert, ist sie siliciumhaltig (Gräser), feuchtet man mit n $NaNO_3$-Lösung an. Man trocknet darauf die Asche auf dem Wasserbad und verascht vorsichtig (Hillebrand-Willard crucible radiator) über der Bunsenflamme, um schließlich im Muffelofen die organische Substanz vollständig zu zerstören. Nach Abkühlen wird die Asche mit 1 : 1 verdünnter Salzsäure angefeuchtet und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Den Trockenrückstand versetzt man mit 28 ml Salzsäure (1 : 100 verdünnt) und läßt vor dem Filtrieren (Whatman Nr. 40) einige Minuten auf dem Wasserbad stehen. Das Filter wird mit Salzsäure (1 : 100) nachgewaschen, bis das Volumen des Filtrats 80 ml beträgt. Diese Lösung enthält zumeist schon Eisenchlorid, kenntlich an der Färbung. Andernfalls versetzt man sie mit 3 oder 4 Tr. einer 0,01 m $FeCl_3$-Lösung.

Zur Farbentwicklung gibt man 1 ml einer 5 m $NaNO_3$-Lösung zu der Aschenlösung hinzu, schüttelt um, versetzt mit 6,0 ml einer 10% igen KSCN-Lösung, mischt gut durch und fügt schließlich 1,0—6,0 ml einer $SnCl_2$-Lösung in Salzsäure (1 : 9 verdünnt) hinzu und zwar so viel, daß die Eisenrhodanid-Färbung verschwindet, bzw. daß auf weitere Zugabe von $SnCl_2$ keine weitere Aufhellung der Lösung eintritt. Sodann wird der Ansatz mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und unter Verwendung eines Grünfilters bei 5 cm Schichtdicke colorimetriert. Mit Hilfe einer Eichkurve, erhalten mit Lösungen bekannten Mo-Gehaltes, liefert die durch den Blindwert korrigierte Colorimeterablesung den Mo-Gehalt des untersuchten Materials.

Nach dieser Vorschrift ist eine Extraktion des gefärbten Molybdän-Rhodankomplexes, die bei den älteren Methoden erforderlich war, im allgemeinen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1148 (1949).

nicht nötig. Liegt jedoch der Mo-Gehalt unter 0,001 mg%, wird man mit einem kleinen Volumen Äther oder Butylacetat die Farbkomponente vorteilhaft vor der Messung extrahieren. K. Gaede.

L. B. Zajtschikowa[1] empfiehlt *bei der colorimetrischen Molybdänbestimmung nach dem Rhodanidverfahren* zur Reduktion des Molybdäns von der sechswertigen zur fünfwertigen Stufe an Stelle des bisher üblichen Zinn(II)-chlorides *Thioharnstoff* anzuwenden. Dieser wird dabei zu dem Disulfid $NH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot S \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ oxydiert. In Gegenwart von Kupfersalzen verläuft die Reduktion des Molybdäns so schnell, daß das Maximum der Färbung schon nach 5 min erreicht wird. Die Färbung bleibt dann mehrere Stunden unverändert bestehen. Das Kupfer bildet mit überschüssigem Thioharnstoff farblose Komplexe, die die Bestimmung nicht stören. Die Reaktion verläuft bei einer Schwefelsäurekonzentration von 9—10 Vol% am günstigsten. Gleichzeitig vorhandenes dreiwertiges Eisen wird auch reduziert und stört nicht. Die Färbung des Molybdänkomplexes ist jedoch bei Anwesenheit von Eisen rotstichiger. Hierauf muß bei der Eichung der Vergleichsskala Rücksicht genommen werden. Auch die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Reagenzien ist wichtig. Zum Vergleich der Farbintensitäten kann eine Skala von Imitationslösungen dienen, die aus verschiedenen Mengen einer 0,5%igen Lösung von Kaliumbichromat und einer 5%igen Lösung von Kobaltchlorid, die 1 ml Salzsäure (1,19) im Liter enthält, gemischt werden. Die Imitationslösungen werden mit den Färbungen verglichen, die in einer Reihe von Lösungen mit bekanntem Molybdängehalt (0,04—0,10 mg Mo) erhalten werden.

Die Molybdänlösungen werden mit 2 mg Eisen und 10 mg Kupfer, beide in Form von Sulfatlösungen, ferner mit 7 ml Schwefelsäure (1 : 2) und 5 ml einer 5%igen Lösung von Thioharnstoff versetzt, gut gemischt und dann mit 0,5 ml 50%iger Ammoniumrhodanidlösung versetzt, mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt und nochmals durchgemischt. — Zur Analyse eines Erzes wird eine Einwaage von 0,1—0,5 g in 3 ml Königswasser gelöst und auf 0,5—1 ml eingedampft. Hierauf werden 2 ml verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zugesetzt und das Erhitzen bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen fortgesetzt. Nach dem Erkalten gibt man 1—2 ml Wasser zu und erhitzt nochmals bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Nach Zusatz von 10 ml Wasser wird zum Sieden erhitzt und ohne zu filtrieren im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Nach dem Absetzen des Ungelösten wird ein aliquoter Teil oder bei geringem Molybdängehalt die Gesamtlösung in einen Colorimetriercylinder gebracht. Bei Abwesenheit von Kupfer werden 10 mg Kupfersulfat zugesetzt und weiter wird genau so verfahren, wie bei der Herstellung der Vergleichslösungen mit bekanntem Molybdängehalt angegeben ist. W. Antoni.

R. Ellis und R. V. Olson[2] schlagen vor, bei dem colorimetrischen Rhodanidverfahren der Molybdänbestimmung *Aceton* als Reduktionsmittel zu verwenden. Die Farbe der mit Aceton reduzierten Lösungen bleibt 48 Std unverändert, während die mit $SnCl_2$ erhaltenen Lösungen schon nach kurzer Zeit verblassen. Außerdem ist die mit Aceton erzielte Farbe intensiver, die Bestimmung daher empfindlicher als mit $SnCl_2$.

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 1025 (1949).
[2] Analytic Chemistry **22**, 328 (1950).

Andere Reduktionsmittel ($NaHSO_3$, Metol, $NH_2OH \cdot HCl$, 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure + Na_2SO_3 + $Na_2S_2O_8$, Campher) geben auch beständige, aber wenig intensive Färbungen.

Man versetzt 20 ml Lösung, die 5—1000 γ Molybdän enthalten, im 50 ml-Meßkolben mit so viel nichtoxydierender Säure, daß die Lösung nach dem Auffüllen 1,2—2 normal in bezug auf Säure ist. (Für neutrale Lösungen sind 7 ml konzentrierte Salzsäure erforderlich) Nach Zugabe von 3 ml 10%iger Kaliumrhodanidlösung und 15 ml Aceton bringt man die Probe für mindestens 20 min in ein Wasserbad von 60—70° C. Ein Acetonverlust während des Erhitzens ist nicht von Bedeutung. Nach Abkühlen und Auffüllen wird in einem Spektralphotometer bei 420 mμ gemessen. Der Molybdängehalt wird einer Eichkurve entnommen. — Eisen(III)-Ion stört in größeren Konzentrationen. Bei Gehalten bis 100 Teilen pro 1000000 genügt 1stündiges Erhitzen zur Reduktion. Sonst wird es vor der Molybdänbestimmung durch Fällung mit Ammoniumhydroxyd entfernt. U. Feldmann.

Nach F. Richter[1] geben Molybdate *mit Thioglykolsäure* eine gelb gefärbte Verbindung, die zur colorimetrischen Molybdänbestimmung dienen kann. In der Verbindung liegt wahrscheinlich ein Salz des dreiwertigen Molybdäns mit Dithioglykolsäure vor, das nach folgender Oxydations-Reduktionsreaktion entstehen dürfte[2]:

$$MoO_3 + 3\ SH \cdot CH_2COOH = Mo(S \cdot CH_3COO)_3 + 3\ H_2O.$$

Das Absorptionsmaximum der gelben Verbindung liegt im Ultraviolett, man kann aber noch recht gut bei 430 mμ messen. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Die an der Luft rasch verblassende Farbe wird durch Reduktionsmittel, am besten durch Hydrazinsulfat in neutraler Lösung so weit stabilisiert, daß innerhalb 2 Std keine Änderung der Extinktionswerte festzustellen ist. Säuren, auch Essigsäure, bewirken weitgehende Abnahme der Farbintensität der Lösung. Von störenden Metallen (Fe, Cr, V, Ti) trennt man am besten durch Heißextraktion mit Alkalilauge. Neben Molybdän gehen von Stahlbestandteilen nur Wolfram und Vanadin in Lösung. Wolfram zeigt eine schwach gelbe Färbung mit Thioglykolsäure. Für 1% Wolfram sind unter den Bedingungen der Stahluntersuchung von dem gefundenen Molybdänwert 0,003% Mo abzuziehen. Vanadinsäure wird durch Thioglykolsäure zu blauem Vanadinsalz reduziert, dessen Farbe aber durch Fluor-Ionen verblaßt.

Man löst je nach Molybdängehalt 1—2 g Stahl in Salzsäure, versetzt mit 5 ml Perhydrol, zersetzt dessen Überschuß durch Kochen, verdünnt mit Wasser auf etwa 40 ml und erhitzt auf 80—90°, wobei sich Wolfram möglichst vollständig abscheiden soll. Nötigenfalls muß eingedampft werden. Man gießt die heiße Lösung in 100 ml heiße 10 oder 20%ige Natronlauge (für eine Einwaage von 1 g 10%ige, für 2 g 20%ige Lauge), füllt im Meßkolben auf 250 ml auf, filtriert und gibt einen

---

[1] Chem. Techn. **1**, 31 (1949).

[2] Nach F. O. W. Meyer [Pharm. Zentralhalle Dtschld. **89**, 3 (1950)] ist die Reaktionsgleichung nicht richtig, da dabei das Molybdän sechswertig geblieben ist. Tatsächlich dürfte eine Oxydation der Thioglykolsäure zu Dithiodiglykolsäure $\begin{matrix} S \cdot CH_2COH \\ | \\ S \cdot CH_2COH \end{matrix}$ oder wahrscheinlicher zu Thiodiglykolsäure $S\begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ \diagdown \\ \diagup \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$ stattfinden, die dann mit dreiwertigem Molybdän eine Verbindung eingehen kann.

aliquoten Teil des Filtrats (25—50 ml) in einen 100 ml Meßkolben, in welchem sich 5 ml 5%ige Hydrazinsulfatlösung befinden. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure (1 : 1) gegen Phenolphthalein fügt man einen Tropfen n Natronlauge zu, so daß die Lösung schwach rosa gefärbt erscheint, versetzt dann mit 10 Tropfen Thioglykolsäure, verdünnt mit Wasser zur Marke und photometriert je nach Intensität der Gelbfärbung in 10—50 mm-Küvetten gegen Wasser mit Filter S 43 unter Verwendung der HQE-Birne (monochromatisches Quecksilberlicht). Der Molybdängehalt berechnet sich für 2 g Einwaage nach der Gleichung

$$\%Mo = 3{,}851\ K - \%W\ 0{,}003.$$

In Anwesenheit von Vanadin zeigt sich beim Neutralisieren kurz vor Verschwinden des Phenolphthalein-Rots eine mehr oder weniger deutliche Gelbfärbung, die von Polyvanadinsäuren herrührt. Man verfährt weiter wie oben angegeben, fügt der Lösung aber vor dem Photometrieren 0,05 g festes Kaliumfluorid zu, bringt dieses durch Umschwenken klar in Lösung, läßt 10 min stehen und photometriert. Die Wartezeit ist notwendig, da die Entfärbung der Vanadylsalzlösung langsam vor sich geht. A. Kurtenacker.

Bei der Bestimmung von Sulfaten und Chloriden in Salzen der Wolfram- und Molybdänsäure empfehlen V. A. Nazarenko und F. G. Spivak[1] die Anwendung von Natriumcitrat als Komplexbildner. Aus den gebildeten Verbindungen $WO_2(C_6H_6O_7Me_2^I)_2$ und $MoO_2(C_6H_6O_7Me_2^I)_2$ werden Wolfram- und Molybdänsäure durch mineralische Säuren nicht ausgeschieden. Barium- und Silbersalze der Komplexsäuren sind leicht löslich. Es ist wesentlich, bei der Bestimmung von Sulfaten und Chloriden ein richtiges Verhältnis zwischen dem Komplexbildner und dem Molybdat bzw. Wolframat zu wählen und mit einer bestimmten Säuremenge anzusäuern. Ein zu großer Überschuß von Natriumcitrat verlangsamt die Bildung von Bariumsulfat, bei einem zu geringen Natriumcitratgehalt wird eine Fällung von Wolframsäure beim Ansäuren der Lösung beobachtet.

Die für 0,5 g Probe anzuwendenden Mengen Natriumcitrat und Säure sind: 1 g Natriumcitrat für die SO_4''-Bestimmung in Natriumwolframat (1 ml Salzsäure (1,12) zum Ansäuern) und in Ammoniumphosphormolybdat (1,2 ml Salzsäure); 0,5 g Natriumcitrat für die Cl'-Bestimmung in Na-wolframat oder Na-molybdat [1 ml Salpetersäure (1,15)] und für die SO_4''-Bestimmung in Na-molybdat (0,6 ml Salzsäure); 0,7 g Natriumcitrat für die Cl'-Bestimmung in Ammoniumphosphormolybdat (0,5 ml Salpetersäure); 2 g Natriumcitrat für die SO_4''-Bestimmung in Wolframsäure [1,5 ml Salzsäure (1,18)].

Man löst die Probe nach Citratzugabe in 10 ml Wasser, fügt nach vorhergehendem Neutralisieren (p-Nitrophenol als Indikator) die angegebenen Säuremengen zu, versetzt für die Sulfatbestimmung mit 1 ml 10%iger $BaCl_2$-Lösung und vergleicht die entstandene Trübung nach 1—1½ Std Stehen. Für die Chloridbestimmung verwendet man 0,5—1 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und vergleicht die Trübung nach 5 min. Die Methode gestattet 0,004—0,005 % SO_4'' und 0,001% Cl in 0,5 g Probe zu bestimmen. A. Trofimow.

Chlor, Brom, Jod. *Bei der Chlorbestimmung nach* Volhard macht sich bekanntlich die Umwandlung von Silberchlorid in Silberrhodanid störend bemerkbar. Nach Berechnungen und Versuchen von E. H. Swift, G. M.

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 131 (1949).

Arcand, R. Lutwack und D. J. Meier[1] kann man die Umwandlung durch Erhöhung der Eisen(III)-ionenkonzentration unterdrücken.

Zwei Analysenvorschriften werden gegeben, deren eine sich von der Methode nach Volhard lediglich durch einige Konzentrationsbedingungen unterscheidet: Chloridgehalt der Einwaage etwa 70—150 mg; Molarität der etwa 100 ml betragenden Endlösung an freier Salpetersäure 1 m, an Eisen(III)-nitrat 0,2 mg, Beschränkung des Silbernitratüberschusses auf 1—2 ml 0,1 n Lösung. Empfohlen wird am Schluß die Rücktitration mit 0,1 n Silbernitrat-Lösung bis zum Verschwinden der Indikatorfarbe. Der mittlere Fehler wird mit $\pm$ 0,06 mg, der maximale Fehler mit $\pm$ 0,11 mg angegeben. — Für die andere etwas schnellere Methode beträgt der mittlere Fehler $\pm$ 0,08 mg, der maximale $\pm$ 0,22 mg. Die angesäuerte Chloridlösung (die obigen Konzentrationsdaten gelten auch hier) wird mit 10 ml 2 m Eisen(III)-nitratlösung und 1 ml 0,01 n Kaliumrhodanidlösung versetzt und unter starkem Schütteln bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidfarbe mit 0,1 n Silbernitrat-Lösung titriert.

Zum mikrochemischen Nachweis von Chloraten und Chlorsäure macht man nach V. Hovorka und Z. Holzbecher[2] mittels konzentrierter Schwefelsäure Chlordioxyd frei. Dieses reagiert mit Benzidinacetat, Diphenylamin oder Kaliumjodid-Stärkepapier unter Blaufärbung. Benzidinacetat eignet sich hinsichtlich Empfindlichkeit und Schnelligkeit der Reaktion am besten. So erhält man z. B. mit 10 μg Chlorsäure sofort, mit 1 μg nach 90 sec eine intensiv blaue Färbung.

Verfahren: Ein Mikrotiegel (2 cm hoch, 1 cm weit) wird mit 1 Tropfen der Testlösung und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure beschickt und mit einem Uhrglas bedeckt, das auf der Unterseite 1 Tropfen Benzidinacetatlösung (0,5 g Benzidin/100 ml 10%ige Essigsäure) trägt. Ein 200facher Überschuß von Chromat-, Vanadat-, Persulfat-, Perchlorat-, Hypojodit-, Permanganat-, Sulfat-, Phosphat-, Borat-, Carbonat-, Fluorid-Ionen stört nicht. Auch die durch Zersetzung von Nitrat verursachte schwache Gelbfärbung beeinträchtigt den Chlorsäurenachweis selbst bei 2500fachem Überschuß an Nitrat nicht. — Dagegen liefern die aus Nitriten schon mit 1 Tropfen Eisessig freigemachten nitrosen Gase eine intensive gelblichorange bis orangebraune Färbung. In Anwesenheit von Nitrit läßt man in dem Tiegel eine Mischung von 1 Tropfen einer gesättigten Natriumazid-, 2—3 Tropfen Testlösung und 1 Tropfen Eisessig einige Zeit aufeinander einwirken. Dann verdampft man etwa die Hälfte des Volumens. Nach dem Erkalten setzt man 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu und prüft, wie oben beschrieben, mit Benzidinacetat. — Halogenide, die in Gegenwart von Oxydationsmitteln wie Jodat, Nitrit u. a. Störungen veranlassen, fällt man aus der neutralen bis schwach alkalischen Testlösung mit gesättigter Silbersulfatlösung, rührt um und filtriert nach einigem Stehen. H. Mesech.

Die Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit, Chlorit und Chlorat bewirken C. Loeb, J. Chabert, A. Banderet und J. Meybeck[3] folgendermaßen: Hypochlorit wird mit arseniger Säure zu Chlorid reduziert (Chlorit und Chlorat werden nicht angegriffen). Hierauf titriert man das entstandene Chlor-Ion samt dem ursprünglich vorhandenen mit Silbernitratlösung bei p_H 7,4. Bei diesem p_H-Wert sind Silberarsenit und

[1] Analytic. Chemistry **22**, 306 (1950).
[2] Coll. československ. chem. Commun. **14**, 490 (1949).
[3] Analytica Chimica Acta **2**, 316 (1948).

-arsenat soweit löslich, daß die Arsenverbindungen die Chloridtitration nicht stören. Auch Chlorit stört in der neutralen Lösung nicht, während es in saurer Lösung zu niedrige Chloridwerte veranlassen würde. In einer zweiten Probe wird Hypochlorit in bekannter Weise mit Arsenit titriert. Das ursprünglich vorhandene Chlorid ergibt sich aus der Differenz.

10 ml der zu untersuchenden, etwa 0,01 n Lösung gibt man in einen Überschuß an 0,01 n Natriumarsenitlösung, fügt 20 ml 0,1 n Natriumboratlösung zu und 4 Tropfen Mischindikator. Dieser besteht aus gleichen Teilen 0,1%iger wäßriger Phenolrot- und Bromthymolblaulösung. Er ist beim p_H-Wert 7,6 lebhaft violett, bei p_H 7,4 blaßviolett und bei p_H 7,2 grünlichgelb. Nach einigen Minuten setzt man 0,1 n Borsäurelösung zu, bis die dem p_H-Wert 7,4 entsprechende Indikatorfärbung auftritt, und titriert potentiometrisch aus einer Mikrobürette mit 0,1 n Silbernitratlösung. In einem anderen Teil der Analysenlösung bestimmt man den Hypochloritgehalt auf die übliche Art und erhält durch Subtraktion des Gehaltes an „aktivem Chlor" von der Gesamtmenge den Chloridchlorgehalt. A. Eichler.

Eine coulometrische Mikromethode zur Bestimmung von Jodid teilen W. S. Wooster, P. S. Farrington und E. H. Swift[1] mit. Sie knüpft an die von J. W. Sease, C. Niemann und E. H. Swift[2] für die Bestimmung von Thiodiglykol und von R. Myers und E. H. Swift[3] für die Titration von Arsen(III) ausgearbeiteten Verfahren an. Auch die verwendete Apparatur war im wesentlichen die von Myers und Swift angegebene. Das besonders für automatische Titrationen geeignete Verfahren besteht darin, daß das Jod des Jodids zu Jodmonobromid oxydiert wird durch in der Untersuchungslösung elektrolytisch aus Kaliumbromid in salzsaurer Lösung erzeugtes Brom. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn der zwischen zwei Platinindikatorelektroden, denen eine Potentialdifferenz von etwa 140 mVolt erteilt wird, fließende Strom ein Minimum erreicht hat.

Über die coulometrische Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jod-Ion berichten J. J. Lingane und L. A. Small[4]. Die Halogen-Lösung wird in einer Zelle elektrolysiert, die eine Silberanode und eine Platinkathode enthält. Durch Anwendung einer passenden elektromotorischen Kraft kann man das Potential der Silber-Elektrode konstant auf einem solchen Wert halten, daß die Reaktion $Ag + X^- = AgX + e$ (X = Halogen) quantitativ mit 100%iger Stromausbeute verläuft. Das Silberhalogenid scheidet sich festhaftend auf der Elektrode ab. Die Stromstärke nimmt während der Elektrolyse exponentiell ab und sinkt schließlich auf Null, wenn die Elektrolyse vollständig ist. Die Halogenmenge kann dann aus der Elektrizitätsmenge berechnet werden, die mit einem in den Stromkreis geschalteten Coulometer gemessen wird[5]. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt 15—20 min. Die Bestimmung bei Anwendung des

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1457 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **19**, 197 (1947).
[3] J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1047, (1948).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 1119 (1949); vgl. Lingane, J. J.: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1916 (1945); Faraday Soc. Discussions **1**, 203 (1947); Analytica Chimica Acta **2**, 584 (1948).
[5] Vgl. diese Z. **129**, 386 (1949).

automatischen Potentiostaten von J. J. LINGANE[1] erfordert nur geringe Überwachung. Das einzuhaltende Potential ergibt sich aus den Normalpotentialen der verschiedenen Halogen-Ionen. Bezogen auf die gesättigte Kalomelelektrode betragen diese Potentialwerte bei 25° für Cl' — 0,024 Volt, für Br' — 0,173 Volt und für J' — 0,397 Volt.

Abb. 1 zeigt in graphischer Darstellung die-Potentiale der drei Silber-Silberhalogenidhalbelemente als Funktion des negativen Logarithmus der Halogen-Ionenkonzentration p_x. Die Potentiale des Halbelementes Silber-Silberion als Funktion von p_{Ag} sind durch die gestrichelte Linie wiedergegeben. Die Schnittpunkte dieser Silber-Silberionlinie mit den Silber-Halogenionlinien, welche der Löslichkeit der verschiedenen Silberhalogenide in reinem Wasser entsprechen, zeigen die optimalen Potentiale für die einzelnen Bestimmungen an. Für die Chlorbestimmung muß das Potential der Silberanode gegen die gesättigte Kalomelelektrode also auf + 0,25 Volt, für Brom auf + 0,16 Volt und für Jod auf — 0,06 Volt gehalten werden. Da die Potentiale für die Chlor- und Bromabscheidung nahe beieinander liegen, eignet sich die Methode schlecht zur Trennung dieser beiden Ionen, wohl aber zu der von Chlor und Jod und Brom und Jod. Bei der Bestimmung von Jod darf das Potential vom theoretischen Wert um ± 0,1 Volt, bei der von Brom um ± 0.05 Volt und bei der von Chlor nur um ± 0,01 Volt abweichen. Bei zu hohem Potential wird mehr Silber oxydiert, als der Halogen-Ionmenge entspricht, bei zu niedrigem Potential fallen die Resultate zu tief aus.

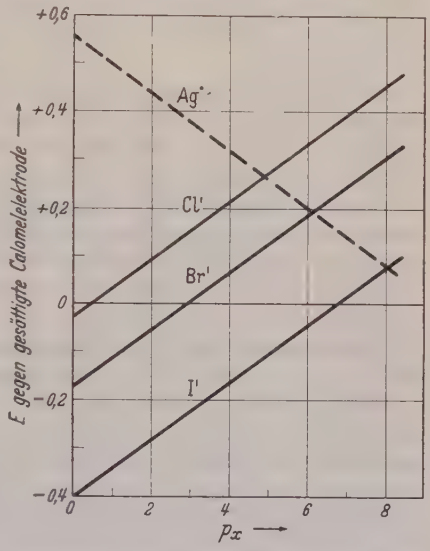

Abb. 1. Potentiale von Silber — Silberhalogenid — Halbelementen.

Die Elektrolysiereinrichtung besteht aus einem 250 ml-Becherglas mit magnetisch betriebenem Rührer, zwei konzentrischen Platindrahtnetzelektroden, von denen die äußere als Anode aus cyanalkalischer Lösung versilbert wurde, sowie einer gesättigten Kalomelelektrode. Die Salzbrücke der letzteren ist mit 3% iger Agarlösung gefüllt, welche 1 mol/l Kaliumnitrat enthält. Die Öffnung der Brücke ist möglichst nahe an die Anode heranzubringen. Als Strom-Meßgerät kann ein Knallgasvoltameter, etwa wie es J. J. LINGANE[2] beschrieben hat, dienen. Für Halbmikroanalysen haben die Verfasser ein Titrations-Coulometer mit Silberanode

[1] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., **17**, 332 (1945); Analytic. Chemistry **21**, 497 (1949); vgl. diese. Z. **131**, 355 (1950)

[2] J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1916 (1945); Faraday Soc. Discussions **1**, 203 (1947); Analytica Chimica Acta **2**, 584 (1948).

und Platinkathode ausgearbeitet, das auf der Reaktion $2\,Ag + 2\,Br' + 2\,H_2O = 2\,AgBr + H_2 + 2\,OH'$ aufgebaut ist, und bei welchem das entstandene Hydroxyl-Ion mit 0,01 n Salzsäure titriert wird. Als Elektrolysierbad wird 0,1 m Ammoniumacetatlösung mit 0,1 mol/l Essigsäure für Chlor und Brom verwendet, für Jod 0,1 m Ammoniumacetatlösung mit 0,1 –0,15 mol/l Ammoniak. Gemischte Jodid- und Bromid-, bzw. Jodid- und Chloridlösungen werden aus ammoniakalischen (0,1 mol/l) 0,1 m Ammoniumacetatlösungen mit 5% Bariumnitrat elektrolysiert. Für die Mikroanalyse kann dieselbe Art der Anordnung in verkleinertem Maßstab beibehalten werden; das Elektrolysierbad besteht statt aus 0,1 aus 0,05 m Ammoniumacetatlösung. Die Arbeiten müssen vor Licht geschützt durchgeführt werden. A. Eichler.

Für die Reihenbestimmung *sehr kleiner Jodmengen* (0,1—2 μg) bedient sich M. S. Raben[1] eines durch die Verwendung radioaktiver Stoffe gegebenen Weges. Das zu bestimmende Jod wird in Jodat übergeführt und dann mit einem Überschuß radioaktiven Jodids bestimmter spezifischer Aktivität umgesetzt. Das hierbei freigemachte Jod wird extrahiert und die γ-Strahlung der Extraktlösung mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 20%. Bei Durchführung des Verfahrens sind viele Einzelheiten zu beachten, die in der Originalarbeit nachzulesen sind.

F. Gélébart[2] empfiehlt folgende Verfahren zur Bestimmung von freiem Jod und Jodid bzw. Jodwasserstoff nebeneinander.

1. Bestimmung von Jodid neben freiem Jod in Abwesenheit von Jodwasserstoff: Das freie Jod wird durch Titration mit Natriumarsenit in bicarbonathaltiger Lösung bestimmt. Zu der entfärbten Lösung gibt man 10 ml Kaliumjodat (1%), verdünnt auf 100 ml und setzt durch Ansäuern mit Phosphorsäure das Gesamtjod in Freiheit. Nach Neutralisation wird ebenfalls mit Natriumarsenit titriert. Gesamtjod — freies Jod = als Jodid vorliegendes Jod. — *2. Die Bestimmung von freiem Jod, Jodwasserstoff* und *Jodid nebeneinander* gelingt nur in 2 Einwaagen, die man zweckmäßig gleich groß macht. In der ersten bestimmt man das freie Jod mit Thiosulfat und anschließend gemäß der Gleichung

$$6\,HJ + KJO_3 = 3\,J_2 + KJ + 3\,H_2O$$

den Jodwasserstoff nach Zusatz von 10 ml Kaliumjodatlösung (1%) ebenfalls mit Thiosulfat. In der zweiten Einwaage ermittelt man das Gesamtjod wie oben durch Titration mit Natriumarsenit nach Zugabe von Phosphorsäure und Jodat, wobei man aber Sorge trägt, die Säure vor dem Jodat zuzusetzen. H. Mesech.

Eine einfache Schnellbestimmung des Jodgehalts von natürlichen Kalkphosphaten beschreiben E. Kahane und H. Rasch[3]. Man setzt Jod in zwei Stufen, zuerst mit Salzsäure und danach mit Schwefelsäure in Freiheit, fängt in Bromwasser auf, worin es zu Jodsäure oxydiert wird, und titriert nach Zusatz von Kaliumjodid mit Thiosulfatlösung. Störungen durch Cl, As, F, Si treten nicht ein.

Ausführung: 5 g Einwaage + 20 ml Salzsäure (D 1,19) in einem schiefliegenden 300 ml Kolben, der mittels Schliffansatz mit der W-förmigen Vorlage verbunden ist, werden zu Beginn mäßig, dann stärker erhitzt, bis nach 7—12 min langem Sieden der größte Teil der Säure überdestilliert ist und der Kolbeninhalt sich

[1] Analytic. Chemistry **22**, 480 (1950).
[2] Ann. pharmac. franç. **7**, 40 (1949).
[3] Bull. Soc. Chim. biol. Paris **32**, 147 (1950).

verdickt hat. Die Vorlage befindet sich in einer Kühlwanne und enthält 10 ml Bromwasser (aus 5 ml Br_2 + 18 g KBr + 500 ml Wasser). Nach Eintragen von 20 ml Schwefelsäure (D 1,81) in den abgekühlten Kolben erhitzt man weitere 10 min lang, bis keine Blasen in der Vorlage auftreten und im Kolben eine spritzende, dickliche Masse zurückbleibt. Der Inhalt der Vorlage wird in einen 300 ml Erlenmeyer übergespült, auf etwa 100 ml gebracht, mit annähernd 24 ml Natronlauge (D 1,18) versetzt, bis die Orangefärbung in ein helles Gelb umschlägt. Darüber hinaus gibt man noch 5—20 Tropfen Lauge hinzu und säuert mit 10 ml Eisessig an. Durch 10 min langes Kochen wird Brom verjagt; um Aufspritzen zu verhindern läßt man Luft durchperlen. Nach Abkühlen gibt man 2 ml 10%ige Kaliumjodidlösung zu, wartet 5 min und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung. H. Zellner.

Jodsäure und Jodate titriert J. Chauveau[1] argentometrisch, indem er in etwa 0,125 n salpetersaurer Lösung mit einem Überschuß von 0,1 n Silbernitratlösung versetzt, filtriert und im Filtrat das überschüssige Silber zurückbestimmt. Die Löslichkeit von Silberjodat von 0,0864 g/l in 0,125 n Salpetersäure bei 25° wird durch den Überschuß an Silber-Ion auf 0,0045 g/l zurückgedrängt, die Lösung muß aber auch nach Ausfallen des Silberjodats noch mindestens 0,02 n bezüglich des Silber-Ions sein. Oxydierende Verbindungen stören bei dieser Methode im allgemeinen nicht, wohl aber Halogen-, Cyanid-, Thiocyanat-, Chromat- und Dichromat-Ionen. In Gegenwart von Permanganat wird das Filtrat vor der Rücktitration des Silberüberschusses mit 5 ml Salpetersäure versetzt und durch tropfenweisen Zusatz von 10%igem Wasserstoffperoxyd entfärbt.

Ausführung der Bestimmung: 15—20 ml Analysenlösung mit höchstens 0,15 g Jodat-Ion werden mit 20 Tropfen Salpetersäure und 20 ml 0,1 n Silbernitratlösung versetzt, mit Wasser auf 50 ml verdünnt und filtriert. In 25 ml des Filtrates titriert man den Silberüberschuß nach Zusatz von 1 ml Salpetersäure mit 0,1 n Kaliumthiocyanat gegen Eisenammoniumalaun zurück. 1 ml 0,1 n Silbernitratlösung entspricht 0,0175 g JO_3'. A. Eichler.

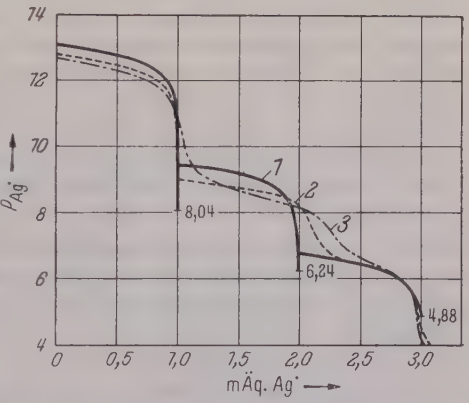

Abb. 1. Titration eines Gemisches der 0,001 m Lösungen von KJ, KBr und KCl mit 0,1 m $AgNO_3$-Lösung. Kurve 1: Berechnete p_{Ag}-Werte für die Einzelfällungen. Kurve 2: p_{Ag}-Werte bei Abwartung stabiler Endpotentiale nach jedem Reagenszusatz. Kurve 3: Titration bei stetigem Reagenszufluß (3 mÄq. in 9 min).

Zur aufeinanderfolgenden potentiometrischen Titration der Halogenide mit Silber-Ion entwickelten H. Kubli, H. Hepenstrick und W. D. Treadwell[2] eine Arbeitsweise, bei der die Silberlösung kontinuierlich automatisch zugeführt wird, während das Potential der Silberelektrode ohne Strombelastung automatisch registriert wird. Die erhaltenen Titrationskurven sind in Abb. 1 wiedergegeben.

[1] Bull. Soc. chim. France **1949**, 613.

[2] Helvet. chim. Acta **32**, 723 (1949).

Aus ihnen geht hervor, daß in Übereinstimmung mit früheren Angaben der Literatur nur das Jod-Ion und die Summe von Jod-, Brom- und Chlor-Ion in der Folgetitration der drei Halogenide ohne spezielle Maßnahmen zur Verhinderung der Mischkrystallbildung richtig titriert werden können. Bei Zusatz von Gelatine erhält man eine Titrationskurve, die noch weniger ausgeprägte Wendepunkte aufweist als Kurve 3. R. Lang.

Nach M. B. Schtschigol[1] kann Chlorid neben Bromid und Jodid *in ammoniakalischen Medium* mit Silbernitrat potentiometrisch titriert werden. Bei der Titration von 5 ml 0,1 n Chloridlösung mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung in Gegenwart von 5 ml 1 n NH_4OH zeigt die *E/V*-Kurve bei Zugabe von 1,24 ml $AgNO_3$ ein Maximum infolge Bildung des Komplexions $[Ag(NH_3)_2Cl_2]$. Bei weiterer $AgNO_3$-Zugabe tritt bei dem Gesamtverbrauch von 3,74 ml ein zweites Maximum auf, bedingt durch die Bildung von AgCl. Bei Zugabe der Gesamtmenge von $AgNO_3$-Lösung (4,98 ml) wird ein drittes Maximum beobachtet, hervorgerufen durch die Bildung von $[Ag(NH_3)_2]Cl$ gemäß der Gleichung:

$$[Ag(NH_3)_2Cl_2]^- + [Ag(NH_3)_2]^+ \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl.$$

Das zweite Maximum wird bei Titration mit $[Ag(NH_3)_2]NO_3$-Lösung nicht beobachtet.

Bei der Bestimmung der drei Halogenide nebeneinander in ammoniakalischer Lösung kann der in der Lösung verlaufende Prozeß betrachtet werden als Wechselwirkung von Jod- oder Brom-Ionen mit dem ammoniakalischen Silberchloridkomplex, welcher bei Zugabe der ersten Tropfen Silbernitrat gebildet wird: $[Ag(NH_3)_3Cl_2]^- + J^- \rightarrow AgJ + 2NH_3 + 2Cl^-$. Demnach werden bei Gegenwart von Jod-, Brom- und Chlorionen drei Maxima in der *E/V*-Kurve beobachtet. Das erste Maximum entspricht dem Titrationsendpunkt von Jod-Ionen, das zweite dem der Brom-Ionen, das dritte der Bildung des ammoniakalischen Komplexes $[Ag(NH_3)_2Cl_2]^-$.

Die Versuchsanordnung bestand aus einem Zeigergalvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-7} Amp., einer gesättigten Kalomelelektrode als Vergleichselektrode und einem Silberblech als Indikatorelektrode. A. Trofimow.

Mangan. *Zum Nachweis von Mangan* kann man nach Odette Grosdenis[2] das zweiwertige Mangan mit Persulfat in Gegenwart von Kobalt-, Nickel-, am besten Kupfersalz als Katalysator zu Permanganat oxydieren.

Man versetzt z. B. 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung mit 1 Tropfen 0,1 n $CuSO_4$-Lösung, 1 Krystall Natriumpersulfat und 2 Tropfen 2 n Natronlauge und erhitzt zum Kochen. Die Lösung färbt sich violett. Erfassungsgrenze 0,11 μg, Grenzkonzentration $2 \cdot 10^{-5}$ gMn/ml. Chrom stört durch die gelbe Farbe, und weil es die Oxydation kleiner Mengen Mangan verhindert.

---

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 523 (1949).

[2] Analytica Chimica Acta **3**, 632 (1949).

Entgegen der Angabe von K. M. Filamowitsch[1] eignet sich die Umkehrung der Reaktion nicht zum Nachweis von Kupfer, weil die erhaltene Färbung von gleicher Intensität ist, wie ohne Katalysator. A. Kurtenacker.

Für die maßanalytische Bestimmung des Mangans empfiehlt L. Bertiaux[2] eine Modifikation der Methode von Volhard, die darin besteht, daß man die mit einem Überschuß an Zinkoxyd neutralisierte und mit heißem Wasser verdünnte Lösung der Probe in überschüssige Permanganatlösung einfließen läßt und den Permanganatüberschuß mit Arsenitlösung zurücktitriert. Das Verfahren gibt theoretische Werte und ist für alle Manganmineralien anwendbar, die frei sind von Chrom und Vanadium, außerdem eignet es sich auch für Ferromangan.

Ein zweites, ebenfalls allgemein anwendbares Verfahren besteht in der bekannten Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat in phosphorsaurer Lösung und Titration des entstandenen Permanganats mit Eisen(II)-salzlösung.

Für beide Methoden werden ausführliche Arbeitsvorschriften gegeben.

Zur Analyse eines Gemisches von Permanganat und Chromat oder Dichromat bestimmt F. Gélébart[3] in einem Teil der Probe die Summe der beiden Bestandteile jodometrisch durch Titration des mit Kaliumjodid in saurer Lösung freigesetzten Jods mit Thiosulfat. Einen zweiten Teil der Probe (50 ml) neutralisiert man mit Sodalösung, setzt etwas Soda im Überschuß zu, versetzt mit 5—10 ml 95%igem Alkohol und erhitzt 1—2 min zum Sieden. Es scheidet sich Braunstein ab. Man füllt die abgekühlte Flüssigkeit samt dem Niederschlag im Meßkolben zur Marke auf, filtriert und bestimmt Chromat in einem aliquoten Teil des Filtrates jodometrisch. Der Permanganatgehalt ergibt sich aus der Differenz. U. Feldmann.

J. D. H. Strickland und G. Spicer[4] untersuchten die zur Bildung von Permanganat führende *Reaktion zwischen Mangan(II)-Salz und Perjodsäure* kinetisch. Aus den Ergebnissen ermitteln sie folgende günstigste Bedingungen für die Anwendung der Reaktion zur absorptiometrischen Bestimmung von Mangan: a) Mangansalzkonzentration nicht über $5 \cdot 10^{-4}$ m. b) Schwefelsäurekonzentration 3—6 m oder Salpetersäurekonzentration 4—7 m. c) Kaliummetaperjodat auf je 100 ml 0,5 g. d) Temperatur 100° C. e) vom Erscheinen der Permanganatfarbe an ist die Lösung für 10 min bei 100° zu halten, um die volle Entwicklung der Farbe und damit das Maximum der Extinktion zu erreichen.

Die *Destillation von Permangansäure* aus stark schwefelsaurer (10,2 m) Lösung (Siedepunkt etwa 166°) benutzen J. D. H. Strickland und G. Spicer[5], um Mangan aus Lösungsgemischen abzutrennen und isoliert zu bestimmen.

[1] Diese Z. **86**, 234 (1931).
[2] Chim. anal. **32**, 84 (1949).
[3] Ann. Pharmac. Franç. **7**, 136 (1949).
[4] Analytica Chimica Acta **3**, 517 (1949).
[5] Analytica Chimica Acta **3**, 543 (1949).

In den Kolben einer Destillationsapparatur, die nur Glasverbindungen hat, bringt man 50 ml 10 m Schwefelsäure, in der die Probe, enthaltend etwa 2 mg Mangan und 2 g Kaliummetaperjodat gelöst sind und erhitzt zum Sieden. In die Lösung taucht, bis 0,5 cm über den Boden des Destillationskolbens reichend, der Stiel eines Tropftrichters, der mit 200 ml 40 Vol%iger Salpetersäure beschickt ist. In dem Maße, als Flüssigkeit überdestilliert, läßt man Säure durch den Tropftrichter nachfließen, um das Volumen möglichst konstant zu halten. Bei höherer oder niedrigerer Acidität nimmt die Verflüchtigung der Permangansäure sprungartig ab. In dem auf 400 ml verdünnten Destillat reoxydiert man das reduzierte Mangan mit Perjodat und bestimmt die Permangansäure absorptiometrisch.

R. Lang.

Nach R. Přibil und V. Simon[1] kann auf die *Komplexbildung mit dem Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon)*[2] *ein potentiometrisches Titrationsverfahren des Mangans mit Ferricyanid* gegründet werden. Zweiwertiges Mangan wird in Gegenwart des Komplexons mit Eisen(III)-cyanid zu Mangan(III) oxydiert. Anwesendes Kobalt(II) würde ebenfalls zu Kobalt(III) oxydiert werden und dadurch stören. Um dies zu verhindern, oxydiert man Kobalt(II) von vornherein durch Behandlung mit Dichromat in der Hitze zu Kobalt(III). Mangan bleibt unter diesen Umständen zweiwertig, weil der Mangan(III)-Komplex nicht hitzebeständig ist. Außer Kobalt sind auch nicht zu große Mengen Fe(II), Ni, Cd, Zn, Cr, Al, Ti, Mg und die Erdalkalien ohne Einfluß auf die Manganbestimmung. Mo und W stören als Molybdat bzw. Wolframat in alkalischem Medium nicht. Cu wird zuvor als Sulfid beseitigt. Nur fünfwertiges Vanadin macht die Bestimmung von Mn unmöglich.

Die neutrale Lösung aus 0,1—0,25 g Einwaage wird mit 5—10 ml n Schwefelsäure, 10—20 ml der 5%igen Komplexonlösung sowie 10—20 ml 0,1 n Kaliumbichromatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Gesondert verrührt man 20 ml 10%iger Ammoniumchloridlösung mit 50 ml konzentriertem Ammoniak und 5 g festem Calciumchlorid, überschichtet mit wenig Benzol und entfernt den Sauerstoff aus der Lösung durch 15 min langes Durchleiten von Stickstoff. Dazu gibt man die mit wenig heißem destillierten Wasser bereitete Lösung von 2 g Kaliumcyanid. In diese Lösung wird mit unter die Oberfläche reichendem Trichter die oxydierte Komplexlösung eingetragen und unter gutem Durchrühren oder Stickstoffdurchleiten mit 0,1 n Kaliumferricyanidlösung titriert: der Bürettenhahn endet ebenfalls unter der Benzolschicht. Der Endpunkt ist durch die Potentialumkehr gegeben. Ist Eisen vorhanden, so muß dieses nach erfolgter Komplexbildung mit granuliertem Zink reduziert werden; der Endpunkt ist hier um 200 mV nach der negativen Seite verschoben.

R. Přibil und J. Horáček[3], veröffentlichen eine *Schnellmethode zur Manganbestimmung*, die ebenfalls auf der Komplexbildung von Mangan(III) mit äthylendiamintetraessigsaurem Natrium beruht. Der rubinrot gefärbte Komplex wird aus Mangan(II) durch Oxydation mit Bleidioxyd in Gegenwart von Essigsäure und Calciumacetat erzeugt und dann mit Eisen(II)-sulfat oder jodometrisch bestimmt. Metalle wie Cu, Pb, Zn, Al, Ni, Cr, Fe, Mo, W stören auch in größeren Mengen nicht, ebenso können kleine

[1] Coll. československ. chem. Commun. **14**, 454 (1949).
[2] Vgl. diese Z. **132**, 39 (1951).
[3] Coll. československ. chem. Commun. **14**, 626 (1949).

Mengen Co zugegen sein. Chloride stören nicht. Nitrate nur in großen Mengen; ungünstiger sind Sulfate, Phosphate und vor allem Bromide.

Ausführung: Die vorliegende salpetersaure Manganlösung wird mit Ätznatron bis zur beginnenden Trübung neutralisiert. Man entnimmt einen 30—150 mg Mangan entsprechenden Anteil, gibt 1—2 g des Komplexons in 5%iger Lösung, 10 ml Eisessig und 0,5—1,0 g Calciumacetat hinzu und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. Dann oxydiert man mit 0,5—1,0 g Bleidioxyd 1—1,5 min lang unter gutem Rühren, filtriert schnell durch einen Glassintertiegel, wäscht bis zum farblosen Ablauf und titriert sofort, spätestens 5 min nach der Oxydation, mit 0,1 n Ferrosulfatlösung bis zum Farbumschlag rot—gelblichgrün. Für die Jodometrie läßt man das Filtrat mit 20 ml 10%iger Kaliumjodidlösung im zugestopften Erlenmeyer-Kolben 5—10 min im Dunkeln stehen und titriert mit Thiosulfatlösung und Stärke. Man kann mit Eisen(II)-sulfatlösung auch potentiometrisch titrieren. Die Potentiale stellen sich rasch ein. H. Zellner.

Zur Abtrennung des Mangans von Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink in Legierungen, biologischem Material u. a. benützt G. Sag[1] die Eigenschaft von Dibutylammonium-dibutyldithiocarbamat (Reagens nach M. Delépine[2]), mit diesen Metallen sehr stark gebundene Komplexsalze zu bilden, während Mangan an Cystein gebunden wird. Aus Thiocyanatkomplexverbindungen bindet Cystein das Mangan, während die anderen Metalle an das Delépine-Reagens gehen. Durch Kombination mit anderen Komplexbildnern - Tartrate, Citrate werden z. B. sofort zerlegt — lassen sich noch weitere Trennungsmöglichkeiten ausarbeiten. Die Methode eignet sich besonders für Analysen im Mikro- und Halbmikromaßstab.

Ausführung: Ein aliquoter Teil der Analysenlösung wird in einem Scheidetrichter angesäuert, mit doppelt destilliertem Wasser verdünnt und mit 1 ml 5%iger Kaliumthiocyanatlösung versetzt. Nach eingetretener Umsetzung fügt man 1 ml frisch bereitete 2%ige Cysteinsulfatlösung und 3—10 Tropfen 3%ige Dibutylammonium-dibutyldithiocarbamatlösung in 50%igem Äthylalkohol zu und extrahiert mit einem Chlorkohlenwasserstoff-Lösungsmittel, bis letzteres nicht mehr gefärbt wird. Die das Mangan als Komplexverbindung unbekannter Konstitution enthaltende wäßrige Phase wird mit Schwefelsäure abgeraucht und das Mangan in der Sulfatlösung colorimetrisch in bekannter Art bestimmt. Die erhaltenen Resultate stimmen mit den theoretischen Werten bei 5, 50 und 500 μg Mangan gut überein.

Zur Herstellung des Reagenses gibt man nach Delépine zu 2 Mol frisch destilliertem, eiskaltem Dibutylamin 1 Mol Schwefelkohlenstoff und verdünnt die erhaltene Thiocarbamatverbindung mit 50%igem Äthylalkohol. Die Dibutylverbindung zeichnet sich vor den Homologen Dimethyl- und Diäthylverbindungen durch die geringere Flüchtigkeit des Amins und seinen niedrigeren Preis sowie durch die organophile längere Kohlenwasserstoff-Kette aus. A. Eichler.

Ein von V. A. Semenko[3] vorgeschlagenes Analysenverfahren von Manganerz ist dadurch gekennzeichnet, *daß die Trennung des Mangans von den Erdalkalien durch Fällung mit Permanganat* bewerkstelligt wird.

0,5 g Erz werden in 5 ml Salzsäure (1,19) durch Erwärmen gelöst. Danach gibt man 0,5 ml Salpetersäure (1,4) zu, erhitzt zum Sieden und engt die Lösung bis zum

[1] Bull. Soc. chim. France **1949**, 30.
[2] Bull. Soc. chim. France **1908**, 652.
[3] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 1472 (1949).

Verschwinden des Salzsäuregeruches ein. Nach Abkühlen werden 5 ml Salzsäure und 20—30 ml heißes Wasser zugegeben, die Lösung wird zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Rückstand wird mit der dreifachen Menge Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure neutralisiert und nach Zugabe von weiteren 5 ml Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ml Salzsäure und 30—40 ml heißem Wasser gelöst, filtriert und die Filtrate werden vereinigt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, worauf man die Sesquioxyde mit kohlensäurefreiem Ammoniak fällt. Der Niederschlag wird sofort filtriert, 6—7 mal mit heißem Wasser gewaschen und nach Auflösen in heißer Salzsäure (1 : 1) erneut gefällt. Das Filtrat wird bis 150—200 ml verdünnt, bis 90° erwärmt und Mangan mit der gerade hinreichenden Menge Kaliumpermanganatlösung gefällt.

Man läßt in der Wärme bis zur Entfärbung der Lösung stehen, filtriert Mangandioxyd durch ein Weißbandfilter und wäscht 5 mal kalt mit einer Waschflüssigkeit, die 1% Salpetersäure und 4,5% Ammoniumnitrat enthält, und anschließend mit 5%iger Ammoniumnitratlösung bis zur Entfernung der Chlor-Ionen. In dem auf 150—200 ml eingeengten Filtrat werden Calcium und Magnesium wie üblich gefällt.

A. Trofimow.

Eisen. *Zur unmittelbaren Titration von Eisen(III)-Ion mit Zinn(II)-chlorid* verwenden Z. Szabó und Edith Sugár[1] zwei Indikatoren, nämlich zunächst Kaliumthiocyanat und anschließend für die Feineinstellung des Endpunktes den Phosphatmolybdänkomplex, der durch einen Überschuß des Titrationsmittels zu Molybdänblau reduziert wird. Diese Reaktion ist reversibel. Die Zinn(II)-chloridlösung wird in der mit der Bürette direkt verbundenen Vorratsflasche unter CO_2-Atmosphäre aufbewahrt. Die Titration wird zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Zusatz von Ammoniumchlorid bei 60—70° und bei einem p_H-Wert von etwa 0,6 ausgeführt.

20 ml der 3—120 mg Eisen(III)-Ion enthaltenden Lösung werden in einem enghalsigen 100 ml-Kolben mit 1—2 ml konzentrierter Salzsäure und 1 g Ammoniumchlorid versetzt. Zu der dann auf 60—70° erhitzten Lösung gibt man 2—3 Tropfen Kaliumthiocyanatlösung (4.85 g in 100 ml Wasser) und einige Stücke Marmor. Man titriert mit Zinn(II)-chloridlösung, bis die Lösung strohgelb wird, fügt 4 Tropfen Ammoniummolybdatlösung (1.96 g in 100 ml Wasser) und 3 Tropfen Natriumphosphatlösung (1,1 g in 100 ml Wasser) zu und titriert weiter, bis die Farbe von grün in blau übergeht, wobei die letzten Tropfen Zinn(II)-chloridlösung sehr langsam zuzugeben sind.

Die Zinn(II)-chloridlösung stellt man her, indem man in die Vorratsflasche einige Stücke Marmor gibt, für jeden Liter herzustellender Lösung 80 ml konzentrierte Salzsäure und 12 g krystallisiertes Zinn(II)-chlorid zusetzt, wenn dies gelöst ist, auf das vorgesehene Volumen bringt und die Flasche mit dem Kohlendioxydapparat versieht.

Die Einstellung der Lösung kann gegen salzsaure 0,1 n Kaliumbromatlösung in Gegenwart von Kaliumbromid und Methylorange erfolgen, wobei man die vorgelegte Lösung ebenfalls mit einigen Stückchen Marmor versieht.

Bei der volumetrischen Eisenbestimmung ergänzen W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb[2] die Reduktion mit Zinkamalgan durch

[1] Analytic. Chemistry **22**, 361 (1950).
[2] Analytic. Chemistry **21**, 643 (1949).

den Zusatz von Chrom(II)-chlorid unter Verwendung von Phenosafranin als Redoxindikator. Hierdurch wird das umständliche Arbeiten unter einem inerten Gas umgangen. Das Oxydations-Reduktionspotential des Phenosafranins beträgt 0,28 Volt; der Indikator wird als 0,02%ige wäßrige Lösung verwendet. Zur Herstellung der Chrom(II)-chloridlösung wird eine etwa 0,5 n Lösung von Chrom(III)-chlorid in 0,5–1 n Salzsäure in einer Tropfflasche mit 15 ml flüssigem Zinkamalgan geschüttelt, bis die Lösung tiefblau geworden ist. Durch gelegentliche Wiederholung des Schüttelns kann die oxydierte Lösung regeneriert werden. Das Zinkamalgam wird bereitet durch Mischen von 6 g analysenreinem Zink der Korngröße 20–30 Maschen/Zoll mit 25 ml reinem Quecksilber unter Zugabe einiger Milliliter verdünnter Schwefelsäure. Das Ganze wird 1 Std auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser gewaschen. Mit dem so erhaltenen Amalgam können etwa 100 Proben mit je 0,1 g Eisen reduziert werden.

Arbeitsvorschrift: In einen 125 ml-Scheidetrichter gibt man 10 ml flüssiges Zinkamalgam und aliquote Teile der zu untersuchenden Lösung. Man bringt unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure auf ein Volumen von 50 ml und eine Acidität von 1—7 n schwefelsauer oder 1—3 n salzsauer. Dann schüttelt man 30–60 sec kräftig durch, gibt 1—3 ml analysenreinen Tetrachlorkohlenstoff zu und läßt das Amalgam abfließen. Nach Zusatz von 1—2 ml Phenosafraninlösung läßt man Chrom(II)-chloridlösung zutropfen, bis die rote Farbe des Indikators verschwindet und die Lösung rein grün ist. Im allgemeinen sind hierzu 4—5 Tropfen erforderlich. Die Lösung wird nun 15—20 sec umgeschwenkt, bis die Rotfärbung wieder erscheint, mit 1 ml Phosphorsäure und 0,2 ml 0,32% iger wäßriger Diphenylaminsulfonatlösung versetzt und mit eingestellter Kaliumdichromatlösung bis zum Auftreten einer tief purpurroten Färbung titriert. Für je 0,2 ml Indikator sind als Korrektur 0,03 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung abzuziehen.

Die Abweichungen der nach dieser Methode erhaltenen Resultate von den wirklichen Eisenwerten betrugen bei 0,15 g Eisen 0—0,1%, bei 0,009 g Eisen 0—0,4%. A. Eichler.

Kleine Mengen Eisen (0,1—10 mg) können nach einer neuen Mitteilung von W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb[1] mit $CrCl_2$-Lösung allein reduziert werden. Die Bestimmung dauert 2—3 min und kann ohne inerte Atmosphäre ausgeführt werden. Der mittlere Fehler beträgt für 1—10 mg Fe etwa 0,3%; bei Mengen unter 1 mg Fe ist der Fehler größer (etwa 0,9%).

Man säuert 5—25 ml der Eisenlösung mit Schwefel- oder Salzsäure an, versetzt mit 2—3 Tropfen Phenosafranin-Lösung und fügt tropfenweise $CrCl_2$-Lösung zu, bis die rosa gefärbte Lösung schwach hellgrün wird. Hierauf schüttelt man die Lösung bis zum Wiederauftreten der rosa Farbe, setzt einige Tropfen 50%iger Phosphorsäure und 0,05—0,1 ml 0,16%iger Diphenylaminsulfonatlösung zu und titriert mit 0,003 bis 0,007 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Für je 0,1 ml Indikatorlösung sind 0,05 ml 0,01 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung vom Resultat abzuziehen. Bei der Titration von weniger als 1 mg Fe verwendet man zweckmäßig die oxydierte Form des

[1] Analytic. Chemistry **21**, 1011 (1949).

Diphenylaminsulfonates als Indikator. Die Korrektur beträgt dann 0,01 ml 0,01 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung für 0,1 ml Indikatorlösung.

A. Kurtenacker.

Die *Reduktion von Eisen(III)-sulfatlösung mit Schwefeldioxyd* untersuchen F. Burriel-Marti und F. Lucena Conde[1]. Sie gelangen zu folgendem Ergebnis. Mit steigenden Konzentrationen von Schwefelsäure und von Eisen(II)-salz und mit sinkender Temperatur verläuft die Reduktion von Eisen(III)-sulfat immer langsamer. Dabei wirkt Schwefeldioxyd am günstigsten, wenn man die Eisen(III)-sulfatlösung bei Zimmertemperatur mit Schwefeldioxyd sättigt und unter ständigem Durchleiten des Gases zum Sieden erhitzt. Thiocyanat katalysiert die Reaktion in positivem Sinne, so daß man mit seiner Hilfe rasche quantitative Reduktion von selbst 2 n schwefelsaurer Eisen(III)-sulfatlösung erreicht. Das entstandene Eisen(II)-salz kann in Anwesenheit des Rhodans nach einem von den Verfassern früher[2] angegebenen Verfahren bestimmt werden. Man verfährt wie folgt:

Die Eisen(III)-sulfatlösung mit einem Schwefelsäuregehalt unter 2 n versetzt man mit 10 ml 0,1 n KCNS-Lösung, sättigt mit Schwefeldioxyd, erhitzt zum Sieden und kocht bis zur Entfärbung oder nur noch schwach gelblichen Färbung der Lösung. Dann leitet man einen Kohlendioxydstrom durch, bis Schwefeldioxyd völlig vertrieben ist. Die Konzentration der Lösung darf dabei nicht so hoch sein, daß durch die Zersetzung von Thiocyanat störende Stoffe entstehen. Nach Abkühlung fügt man 10 ml 0,1 m Quecksilber(II)-nitratlösung zu und titriert mit 0,1 n Dichromat- oder Permanganatlösung unter Zugabe von 3 Tropfen 1%iger Diphenylaminlösung als Indikator.

7 Beleganalysen zeigen Abweichungen von —0,4 bis + 0,3 mg vom Sollwert bei Anwendung von 72—217 mg Eisen.

Die Bestimmung mit Diphenylamin als Indikator gelingt nur in halogenfreier Lösung. Verwendet man aber Diphenylaminsulfonat als Indikator, so muß die Quecksilber(II)-nitratmenge nicht genau bemessen werden, wie bei Anwendung von Diphenylamin. Man kann also auch einen Quecksilber(II)-nitratüberschuß anwenden und dadurch etwa vorhandene Chlor-Ionen unschädlich machen. Eisen kann auf diesem Wege neben KSCN in 0,04 n Konzentration und 0,48 n Chloridlösung bestimmt werden.

L. Deibner[3] beschreibt sehr ausführlich die *jodometrische Mikrobestimmung von Eisen in Mineralien und Pflanzenaschen*, ohne indessen zu neuen oder doch bemerkenswerten Ergebnissen zu gelangen. Im Prinzip verfährt der Verfasser wie folgt:

Die salzsaure Lösung der Probe wird mit Ammoniak gegen Bromphenolblau neutralisiert, mit α-Nitroso-β-naphthol werden Eisen, Kupfer und Kobalt gefällt. Man filtriert durch einen Glasfrittentiegel, trocknet, entwässert und zersetzt den Niederschlag bei einer Temperatur nicht über 400°. Man löst die erhaltenen Oxyde in verdünnter Salzsäure, fällt das Eisen mit Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsulfat und trennt von dem in Lösung verbliebenen Kupfer und Kobalt mit Hilfe eines Glasfritten-Tauchfilters. Den gewaschenen Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure, verjagt den gelösten Sauerstoff durch Kohlendioxyd und

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 547 (1949).

[2] Analytica Chimica Acta **2**, 230 (1948); vgl. diese Z. **131**, 437 (1950).

[3] Chim. anal. **32**, 228 u. 253 (1949).

titriert das aus Kaliumjodid entbundene Jod mit $^1/_{75}$ oder $^1/_{150}$ n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indikator. Die Beleganalysen weisen bei Eisenmengen von 0,0408 bis 0,612 mg relative Fehler von + 2,9 bis — 5% auf. Phosphorsäure stört.

R. Lang.

Zur volumetrischen Bestimmung des Eisens in Eisenoxychinolat benutzen S. T. Baljuk und V. M. Mirak'jan[1] Titration mit $Ti^{...}$ in Gegenwart von Kaliumrhodanid. Ein Orthooxychinolinüberschuß verringert nicht die Genauigkeit der Methode.

Der Eisenoxychinolatniederschlag wird mit dem Filter in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt, in 10 ml HCl (1 : 1) gelöst, auf 50 ml verdünnt und nach Zugabe von 5 ml 15%iger Kaliumrhodanidlösung mit $Ti^{...}$-Lösung in CO_2-Atmosphäre bis zur Entfärbung titriert. Die Methode ist anwendbar für eine Schnellbestimmung von Aluminium in Lehm oder feuerfestem Ton.

2 g Dinas oder 0,2 g Schamotte werden in einer Platinschale mit 5—10 ml Flußsäure und 1 ml Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen. Die Schmelze wird in schwacher Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einen 300 ml-Meßkolben übergeführt und mit Ammoniak neutralisiert. Danach wird die Lösung mit Essigsäure angesäuert und Al und Fe mit Oxin in essigsaurer Lösung gefällt. Der Oxinüberschuß wird durch Titration bestimmt und im Niederschlag Eisen nach der beschriebenen Methode ermittelt. Al_2O_3 errechnet sich aus der Differenz. A. Trofimow.

Der bestgeeignete Indikator bei der Eisenbestimmung mittels Bichromattitration ist nach ausführlichen Untersuchungen von D. Stockdale[2] diphenylaminsulfosaures Barium, wenn auch Diphenylamin, Diphenylbenzidin, Ferrophenanthrolin und Kaliumferricyanid bei passenden Bedingungen zu günstigen Ergebnissen führten. Man stimmt die zu titrierende Eisenlösung auf etwa 0,5 Normalität, bezogen auf die verwendete Menge Salz- oder Schwefelsäure, ab und nimmt vom Indikator 1 ml einer 0,2%igen wäßrigen Lösung. Ist Phosphorsäure zugegen, so ist der Farbumschlag klar und scharf in einem engen Bereich von ungefähr 0,03 ml. Ohne Phosphorsäure verläuft der Farbumschlag über stumpfere Farben nach Rosaviolett, wobei sich der Endpunkt langsamer, über etwa 0,25 ml, ankündigt, was mitunter erwünscht ist.

Eine photometrische Methode zur Schnellbestimmung von Eisen in hochhitzebeständigen Legierungen entwickelte M. St. Pepi[3]. Sie beruht auf der Bildung des orange gefärbten Komplexes von Eisen(II)-Ion mit 1,10-Phenanthrolin und besitzt eine mittlere Genauigkeit von 0,02% der vorhandenen Menge. Nur Silber, Wismut, Cadmium, Quecksilber und Zink stören, die aber in dem Untersuchungsmaterial nicht in nennenswertem Maße vorhanden sind.

Man löst 0,5 g Probe in Königswasser (30 ml Salzsäure + 10 ml Salpetersäure) und einigen Tropfen Flußsäure, filtriert in einen 500 ml-Meßkolben, wäscht mehrmals heiß und füllt zur Marke auf. Bei einem Eisengehalt unter 2% werden 10 ml, sonst 5 ml, in einen 100 ml-Meßkolben abpipettiert und mit 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 10 ml 20%iger Natriumacetatlösung gut vermischt. Hierauf setzt man 50 ml Wasser sowie 10 ml 0,25%iger 1,10-Phenanthrolinlösung zu und füllt auf. Nach 15 min mißt man im Spektrophotometer die Farb-

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 1368 (1949).
[2] Analyst **75**, 150 (1950).
[3] Analytic. Chemistry **22**, 560 (1950).

stärke bei Wellenlänge 490 mμ gegen destilliertes Wasser. Reine Eisenlösungen dienen als Standard. H. Zellner.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Eisen in Erzen verwendeten J. P. Mehlig und M. J. Shepherd jr.[1] *Kojisäure.* M. L. Moss und M. G. Mellon[2] haben erstmals die bekannte Eisenreaktion mit Kojisäure, Bildung eines gelblich-orangefarbenen Komplexes, zur colorimetrischen Eisenbestimmung benutzt.

Ausführung: Man bereitet eine Eisen-Vergleichslösung mit 1—5 mg Fe in 1000 ml durch Lösen von Eisen(II)-ammoniumsulfathexahydrat in Wasser unter Zugabe von 25 ml 12 molarer Salzsäure und ausreichend Wasserstoffperoxyd, dessen Überschuß durch Kochen zerstört wird. Man bestimmt die Eichkurve, indem man aus einer Mikrobürette 1 ml der Standardlösung im 100 ml-Meßkolben mit 10 ml der Kojisäure-Lösung (1 g in 1000 ml Wasser) und 10 ml Ammoniumacetat-Lösung (250 g in 1000 ml Wasser) versetzt. Mit dieser wird auf p_H 6,3—6,5 eingestellt. Man füllt auf. Die Färbung des Komplexes entwickelt sich sofort. Von jeder dieser Stammlösungen bestimmt man die Durchlässigkeit bei 440 mμ bezogen auf die des Lösungsmittels. Die Eichkurve ist eine gekrümmte Kurve, keine Gerade.

Man löst 0,4 g des Fe-Erzes in 25 ml 12 m Salzsäure, oxydiert mit 2 ml Wasserstoffperoxyd, verdünnt, kocht den Peroxyd-Überschuß fort, filtriert in einen 1000 ml Meßkolben, wäscht den Rückstand, füllt die Lösung auf und entnimmt dieser Stammlösung mittels Mikrobürette 1 ml, worauf wie oben beschrieben verfahren wird. In 13 Erzsorten wurde der Fe-Gehalt nach dieser Methode und nach dem Bichromatverfahren bestimmt. Die größte Differenz zwischen beiden Methoden betrug 0,24% Fe, die mittlere Differenz 0,09%. Der prozentuale Fehler schwankte zwischen 0,0 und 0,59% (Mittel: 0,21%). H. Freytag.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Kohlenstoffbestimmung durch nasse Verbrennung. Unter Verwendung einer von D. D. van Slyke und J. Folch[3] angegebenen „Verbrennungsmischung" haben P. S. Farrington, C. Niemann und E. H. Swift[4] ein Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff in festen und schwer flüchtigen flüssigen organischen Verbindungen entwickelt, das sich durch eine besonders einfache Apparatur auszeichnet. 10—12 mg Substanz werden mit der Verbrennungslösung in einem kohlensäurefreien Luftstrom erhitzt und die entwickelte Kohlensäure in Natronlauge absorbiert. Das so erhaltene Carbonat wird als Bariumcarbonat gefällt und acidimetrisch bestimmt. Eine Bestimmung dauert etwa 45 min. Die Genauigkeit beträgt ± 0,05 mg Kohlenstoff. Verbindungen, bei deren Zersetzung Blausäure entsteht, geben zu niedrige Werte. Halogene, Stickstoff und Schwefel stören dagegen nicht.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 642 (1949).
[2] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **17**, 86 (1945).
[3] J. of biol. Chem. **136**, 509 (1940).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 1423 (1949).

Die Verbrennungslösung wird aus 60 ml 30% iger rauchender Schwefelsäure, 40 ml 85% iger Phosphorsäure, 10 g Chromtrioxyd und 1 g Kaliumjodat hergestellt. Natriumhydroxydlösung: 5 g Natriumhydroxyd werden in 20 ml Wasser gelöst; nach Zugabe von 1 ml 1 mol Bariumchloridlösung wird zentrifugiert und auf 250 ml verdünnt. — Bariumchloridreagens: molar an Bariumchlorid und 0,001 n an Salzsäure. — *Apparatur* (Abb. 1): Das KRAISSL-Rohr *A* wird mit Natronkalk, der Blasenzähler *B* mit 95% iger Schwefelsäure gefüllt. Das 15 ml Zentrifugenrohr *M* ist mit dem Kopf *D* durch einen Schliff verbunden. Der Hahn *E* wird mit Phosphorsäure geschmiert. Ein mit destilliertem Wasser befeuchteter

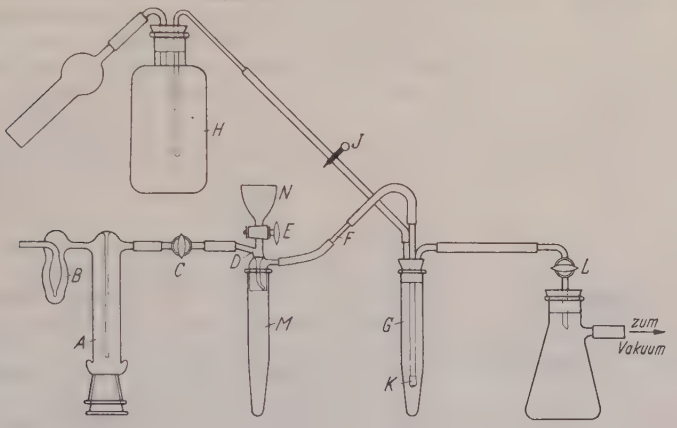

Abb. 1. Apparat zur Kohlenstoffbestimmung nach P. S. FARRINGTON, C. NIEMANN und E. H. SWIFT.

Glaswollebausch soll im Rohr *F* Fluorwasserstoff zurückhalten, falls in der Substanz Fluor vermutet wird. Der Verteiler *K* besteht aus einem kurzen Stück Zirkofraxrohr (12—7 P 89, Carborundum Company), das am unteren Ende mit einem Glasstopfen verschlossen und an dessen oberen Ende ein Pyrexrohr angesetzt ist. Das Verteilerrohr wird mit Glycerin befeuchtet, damit es sich frei im Gummistopfen bewegen läßt. Die Flasche *H* enthält 0,5 n Natriumhydroxydlösung. Ein 15 ml Zentrifugenrohr dient als Absorptionsgefäß. — *Verfahren: M* wird mit 10—12 mg Einwaage an den mit 85% iger Phosphorsäure befeuchteten Schliffkern von *D* angeschlossen. Durch kurzes Öffnen von *J* läßt man 2—3 ml Natronlauge ausfließen und schließt dann Rohr *G* an, Hahn *L* wird so eingestellt, daß Luft mit einer Geschwindigkeit von 3—4 Blasen/sec durch die Apparatur gesaugt wird. Nach 5 min füllt man *G* bis zu 2—3 cm unter dem Stopfen mit Natriumhydroxydlösung. Nach Reduktion der Blasengeschwindigkeit schließt man Hahn *C* und gibt durch den Trichter *N* und Hahn *E* 5—6 ml Verbrennungslösung nach *M*. Man öffnet *C*, erhöht die Geschwindigkeit des Luftstromes wieder und erwärmt die Lösung in *M* vorsichtig von oben beginnend. Sollte *B* ein Zurückschlagen der Gase anzeigen, schließt man *C* für einige Sekunden. Das Heizen wird fortgesetzt, bis die Lösung 5 min stark gekocht hat. Danach füllt man *M* bis 2 oder 3 mm unter dem Einlaßrohr mit 95% iger Schwefelsäure, wobei *C* geschlossen bleibt, und setzt das Luftansaugen 3 min fort. Das Rohr *K* wird aus der Flüssigkeit in *G* herausgezogen und Hahn *L* wird vorübergehend geschlossen. bis vom Verteilerrohr *K* der Schlauch entfernt und dieses Rohr mit kohlensäurefreiem destilliertem Wasser gefüllt ist. Das Einsaugen von kohlensäurehaltiger Luft ist auch hierbei zu vermeiden. Nach Entfernung des Gummistopfens spült man rasch

dessen Boden, die Außenseite von K und die Wände von G mit kohlensäurefreiem destilliertem Wasser ab. — Mit einem Tropfer spritzt man 1—1,5 ml n Bariumchloridlösung in G ein, verschließt G mit einem Stopfen, der mit einem Stückchen Capillarrohr versehen ist, und stellt das Zentrifugenrohr 3 min in ein siedendes Wasserbad. Den Stopfen ersetzt man durch eine Gummikappe und zentrifugiert bis zur Klärung. G wird sodann durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen Bohrungen ein leicht verschiebbarer Saugheber und ein Natronkalkrohr geführt sind, verschlossen, und unter allmählichem Senken des Hebers wird die Flüssigkeit über dem Niederschlag abgesaugt. Man neutralisiert unter Rühren tropfenweise mit 0,05 n Salzsäure gegen Phenolphthalein, setzt weiter etwa 10 Tropfen 1 mol Bariumchloridlösung und 1 Tropfen 1% iges „Aerosol 95" zu, rührt, entfärbt notfalls mit 0,05 n Salzsäure, zentrifugiert und saugt die Lösung mit einem Tropfer ab. Man spült G mit 1—2 ml ausgekochtem destilliertem Wasser ab, gibt 1 Tropfen Phenolphthalein-Lösung und 3—4 Tropfen mol Bariumchloridlösung zu, entfärbt gegebenenfalls mit 0,05 n Salzsäure, versetzt mit 1 Tropfen Methylorange-Lösung und titriert unter Rühren mit 0,2 n Salzsäure bis zur Rosafärbung. G wird nun in einem Wasserbad erhitzt und der Salzsäurezusatz unter Rühren bis zur bleibenden Rosafärbung und weiter bis zu einem Überschuß von etwa 1 ml fortgesetzt. Die Lösung wird schließlich in einem 50 ml Kolben 1 min gelinde gekocht, abgekühlt und der Säureüberschuß mit 0,05 n Natronlauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein zurücktitriert. MESECH.

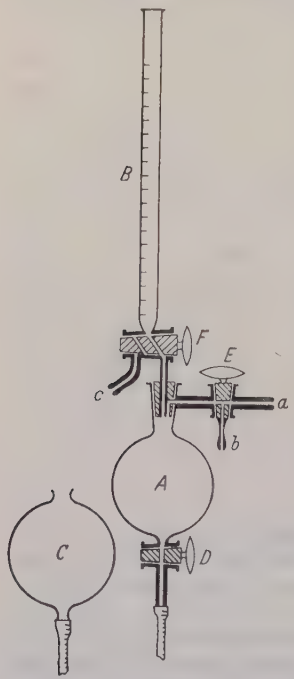

Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Aminogruppen nach G. ILLARI.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Zur Bestimmung aliphatischer primärer Aminogruppen auf Grund der Reaktion mit salpetriger Säure gibt GIUSEPPE ILLARI[1] ein Gerät an (vgl. Abb. 1), das aus einem Kolben A mit 100 ml Fassungsvermögen besteht, der mit einer 15 ml-Bürette (in zwanzigstel ml eingeteilt) B über einen Capillarhahn F in Verbindung steht. Alle Capillaren besitzen 1 mm Durchmesser. Über Hahn D ist A mit C verbunden, in dem eine 30% ige $NaNO_2$-Lösung enthalten ist. Durch Heben von C füllt man A mit der Nitritlösung. Die verdrängte Luft entweicht über Hahn E, der auch die Verbindung mit einer HEMPEL-Pipette ermöglicht, die mit alkalischer Permanganat-Lösung (50 g $KMuO_4$, 25 g KOH in 1000 ml Wasser) gefüllt ist. Die Amin-Lösung (entsprechend 20 mg NH_2-Stickstoff) ist mit Salzsäure oder Eisessig angesäuert, so daß 5 Mole Säure auf je 1 Mol Aminogruppe kommen. Der entwickelte Stickstoff wird in der HEMPEL-Pipette von nitrosen Gasen befreit und sein Volumen wie üblich gemessen. Ein Leerversuch ist durchzuführen. Die Methode wurde an Alanin, Serin, Arginin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenylalanin, Histidin, Tryptophan Glykokoll und Cystin erprobt. Die gefundenen stimmten mit den theoretischen N-Werten gut überein. H. FREYTAG.

[1] Amer. Chim. applicata **39**, 609 (1949).

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Kleine Mengen Aluminium in Bronze (im Bereich 0,001 –0,01% Al) werden nach J. B. Price und S. T. Payne[1] durch Elektrolyse mit Quecksilberkathode von Kupfer, Zinn, Zink usw. getrennt und sodann in der Anodenflüssigkeit nach Reaktion mit Aluminon (Aurintricarboxylat) colorimetrisch bestimmt. Die dazu verwendete Elektrolysierzelle besteht aus einem schmalen, cylindrischen 100 ml-Scheidetrichter, der etwa 15 ml Quecksilber enthält. Die Stromzuführung im Trichter erfolgt durch zwei an das Zuleitungskabel angelötete Silberdrähte, die zur Isolierung in zwei Glasröhren laufen: das eine Ende taucht mit einem angelöteten Stückchen Platindraht als Kathode in das Quecksilber, während der zweite kürzere Draht in einem Platinblech als Anode endet. Gummidichtungen sind wegen Ozonentwicklung durch Kunstkautschuk (Igelit PCU usw.) zu ersetzen.

Arbeitsgang. Ein Muster von 0,5 g wird nach Auflösung in 7.5 ml 20%iger Schwefelsäure und 1,5 ml konzentrierter Salpetersäure, Abrauchen der Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser auf 50 ml in die Elektrolysierzelle übergeführt und mindestens 20 Std mit 1 Amp. elektrolysiert; Flüssigkeitsverluste sind mit Wasser zu ergänzen. Nach Schluß wird das Quecksilber mit etwas Flüssigkeit abgelassen und 20 ml der wäßrigen Lösung werden abpipettiert. Man verfährt weiter nach a) oder b).

a) Unter Zusatz von 5 ml Pufferlösung wird mit verdünntem Ammoniak auf genau p_H 4.7 unter Verwendung der Glaselektrode eingestellt. Die Pufferlösung besteht aus einer klaren Auflösung von 156 g Ammoniumacetat und 108 g Ammoniumchlorid in 800 ml Wasser, wozu 200 ml einer heißbereiteten und filtrierten 5%igen Gummi-arabicum-Lösung gegeben werden; die Pufferlösung ist unbegrenzt haltbar.

b) Man neutralisiert mit Ammoniak, bis Methylrot eben gelb gefärbt wird, läßt mit n Salzsäure unter Schütteln des Meßkolbens die Rotfärbung wieder erscheinen und gibt 3,5 ml n Salzsäure im Überschuß zu. Zur Zerstörung des Indikators folgen 2 Tropfen Bromwasser, nach 1 min versetzt man unter gutem Schütteln mit 4 Tropfen 10%iger Hydroxylaminchloridlösung und 5 ml Pufferlösung.

Die nach a) oder b) eingestellte Lösung wird mit 2 ml einer 0,2%igen wäßrigen, sorgfältig hergestellten[2], 3 Tage gealterten Aluminonlösung vermischt, 10 min im siedenden Wasserbad gehalten, nach Kühlung mit 4 ml Ammoniumboratlösung versetzt und auf 50 ml aufgefüllt. (Zur Herstellung der Ammoniumboratlösung werden 93 g Borsäure mit 1 l n Ammoniak versetzt und so weit verdünnt, daß die Lösung 0,8 n in bezug auf Ammonium-Ion wird.) Nach 5 min kann die Absorption unter Benützung von Quecksilberlampe und Filter Ilford 604 gemessen werden. Eichlösungen von 0—0,04% Aluminium sowie Blindproben mit den Zusätzen werden in analoger Weise durchgeführt. Eisen stört unter den angegebenen Bedingungen nicht. Zinnphosphat bei größeren Phosphorgehalten gibt wolkige Trübungen, die durch mehrtägiges Elektrolysieren und Zentrifugieren bei unmerklichem Aluminiumverlust beseitigt werden können. In zinnfreien Lösungen stört Phosphorsäure nicht. H. Zellner.

[1] Analyst (Lond.) **74**, 641 (1949).

[2] J. A. Sherrer und W. H. Smith, Analyst **63**, 846 (1938).

Zur Bestimmung des Zinns in Aluminium scheidet es R. Théry[1] mit Überchlorsäure als Metazinnsäure ab, wobei nur Silicium als Kieselsäure und Antimon als Antimonsäure mit ausfallen. Das zu untersuchende Aluminium wird zunächst in Natronlauge gelöst und erst dann mit Überchlorsäure abgeraucht, weil beim unmittelbaren Lösen in Perchlorsäure durch Reduktion derselben Salzsäure entsteht, was zu Verlusten infolge Bildung von bei 125° flüchtigem Zinnchlorid führen kann. Der Metazinnsäureniederschlag wird mit konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht und das Zinn aus oxalathaltiger Lösung elektrolytisch abgeschieden. Zinnabscheidungen von weniger als 0,002 g löst man in heißer, halbverdünnter Salzsäure und bestimmt das Metall nephelometrisch mit Cupferron.

Durchführung der Analyse: 2,5 g Metall löst man in 25 ml 30% iger Natronlauge, fügt 25 ml Wasser, 50 ml Perchlorsäure (D 1,60) und 5 ml Salpetersäure (D 1,33) zu und erhitzt, bis das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wieder gelöst ist. Dann raucht man ab, bis reichlich Perchlorsäuredämpfe weggehen und die Lösung zu krystallisieren beginnt. Durch Kochen mit 200 ml Wasser bringt man die löslichen Salze in Lösung, filtriert durch ein dichtes Filter mit Filterschleim und wäscht mit heißem Wasser aus. Der Niederschlag wird samt dem Filter im Aufschlußgefäß mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure behandelt, bis er gelöst und das Papier weitgehend verkohlt ist. Nach dem Erkalten werden die restlichen kohligen Bestandteile durch Zusatz von 2—3 g Ammoniumpersulfat und nochmaliges Erhitzen zerstört. Die erkaltete Lösung nimmt man mit Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak, fügt 4 ml konzentrierte Salzsäure sowie 20 g Ammoniumoxalat zu, verdünnt auf 200 ml und fällt Antimon durch ½stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70°. Beim Abfiltrieren des Niederschlages bleibt auch die Kieselsäure auf dem Filter; kleine Mengen davon stören übrigens die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus oxalathaltiger, saurer Lösung nicht.

A. Eichler.

Die bei der colorimetrisch-spektrophotometrischen Bestimmung von Eisen mit o-Phenanthrolin in Aluminiumlegierungen einzuhaltenden Arbeitsbedingungen haben J. A. Ryan und G. H. Botham[2] untersucht. Sie empfehlen auf Grund ihrer Untersuchungen zum Lösen eine Mischung aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, entfernen das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und beseitigen die durch Zink und Nickel verursachten Störungen durch einen berechneten Überschuß an o-Phenanthrolin. Die photometrische Messung erfolgt mit dem Ilford-Grünfilter Nr. 604, bei dem das Absorptionsmaximum bei 520 mμ liegt[3]. Der p_H-Wert der Meßlösung soll, um einerseits eine zu langsame Farbentwicklung, andererseits ein Ausfallen von Aluminiumhydroxyd zu verhindern, zwischen 2,9 und 3,5 gehalten werden. Die Reihenfolge des Reagenzienzusatzes ist ohne wesentlichen Einfluß. Für Serienuntersuchungen wird der Thiocyanatmethode der Vorzug gegeben.

---

[1] Chim. anal. **32**, 19 (1949).

[2] Analytic. Chemistry **21**,1521 (1949).

[3] Vgl. W. B. Fortune und M. G. Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 60 (1938); vgl. diese Z. **123**, 415 (1942).

Arbeitsvorschrift: 1 g der Legierung wird mit einer Mischung von 20 ml 10 n Schwefelsäure, 5 ml Salpetersäure (D 1,42), 5 ml Salzsäure (D 1,16) und 20 ml Wasser in Lösung gebracht. Man raucht ab, läßt 5 min lang Schwefelsäuredämpfe weggehen, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser auf etwa 60 ml, kocht, bis alles Lösliche gelöst ist und filtriert an der Saugpumpe. Nach Auswaschen mit heißem Wasser leitet man 5 min Schwefelwasserstoff ein, filtriert und wäscht mit schwefelsäure- und schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das auf 80 ml eingedampfte Filtrat wird in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (20 g/l) sowie 5 ml Natriumacetatlösung (84 g wasserfreies Salz/l) versetzt und mit Wasser auf 80 ml verdünnt. Dann fügt man entweder die für Eisen und Zink oder die für Eisen, Zink und Nickel berechnete Menge o-Phenanthrolin als 0,2%ige Lösung zu. Die zuzusetzenden ml Phenanthrolinlösung ergeben sich aus den Formeln: $([Fe] \times 9{,}6 \times 1{,}5) + ([Zn] \times 2{,}0)$ und $([Fe] \times \times 9{,}6 \times 1{,}5) + ([Zn] \times 2{,}0) + ([Ni] \times 9{,}2)$. In diesen Formeln sind die Metallkonzentrationen in Teilen Million angegeben. In Abwesenheit von Nickel ermittelt man nach 10 min langem Stehen bei 18°, in Anwesenheit von Nickel nach mindestens 10 min langem Stehen zwischen Raumtemperatur und 31° die Extinktion.

A. Eichler.

Den Gehalt von Aluminiumoxyd in Reinaluminium und seinen Legierungen bestimmt O. Werner[1] in der Weise, daß die Auflösung der grob zerkleinerten Probestücke mit Brom in methylalkoholischer Lösung vorgenommen wird, in der Aluminiumoxyd ungelöst bleibt.

Je nach dem zu erwartenden Oxydgehalt werden 0,5—5 g Aluminiumblech, -draht, eloxiertes Aluminium usw. in eine Mischung von 200—300 ml Methylalkohol und 20 ml reinstem Brom in einem bedeckten 1-l-Erlenmeyer eingetragen. Die Zersetzung beginnt sofort und wird, falls zu stürmisch, unter fließendem Wasser gemäßigt. Man läßt über Nacht ausreagieren oder bringt durch Erwärmen nach 1—2 Std zu Ende. Es ist notwendig, Oxydhäute mit dem Glasstab zu zerdrücken, um Einschlüsse, die zu hohen Oxydwert vortäuschen können, zu verhindern. Man filtriert durch Blaubandfilter, wenn nötig unter Verdünnung mit Methanol, wäscht mit Methanol bis zur Farblosigkeit und verascht im Platintiegel. Zur Zerstörung der Kieselsäure wird mit Flußsäure-Schwefelsäure und etwas Salpetersäure abgeraucht. Das im Rückstand vorhandene Al_2O_3 wird gravimetrisch oder zweckmäßiger nach Bisulfatschmelze colorimetrisch mit Eriochromcyanin R im Pulfrich-Photometer gemessen[2]. Wie weit bei Legierungen im Unlöslichen neben Al_2O_3 noch weitere Rückstände, wie Hydrolysenprodukte, Mg_2Si usw. vorkommen, bedarf noch der Klärung.

H. Zellner.

Zur Bestimmung des Aluminiumoxydes in Aluminium und seinen Legierungen teilt M. Tournaire[3] nach Besprechung der bekannten Methoden ein durch Einfachheit und Billigkeit ausgezeichnetes Verfahren mit:

Man löst ohne zu erwärmen 5 g Aluminium-(Legierung-)Schnitzel in 250 ml einer Mischung von 1 Teil Wasser und 2 Teilen 32%iger Salzsäure (D 1,16). Wenn sich das Metall nach 2—4 Std gelöst hat — bei Gegenwart von Kupfer gibt man gegen Ende etwas Kaliumchlorat zu —, filtriert man durch ein mit Filterschleim

[1] Metall (Berlin) **4**, 9 (1950).

[2] vgl. O. Werner, diese Z. **121**, 385 (1941).

[3] Rev. Métall. **46**, 294 (1949).

gedichtetes Papierfilter und wäscht mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus. Man verascht in einem kleinen Platintiegel, raucht mit wenig Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ab, glüht und wägt. Verluste durch Löslichkeit des Oxydes in der Säure treten trotz der langen Einwirkungsdauer und obgleich die Temperatur bis auf 50° steigt, nicht auf. Beim Lösen in 150 ml 1 : 1 verdünnter Salzsäure, wobei die Temperatur während der hierzu erforderlichen Einwirkungszeit von 1 Std auf 90° steigt, können Verluste bis zu 2% des vorhandenen Aluminiumoxydes entstehen. A. Eichler.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Blei und Bleilegierungen geben P. L. Willmott und F. J. Raymond[1] ein Verfahren an, das die Erfassung von mindestens 1 mg Kupfer bei einem Anteil von bis zu 0,00005% herunter in 20 min gestattet. Es gründet sich auf die Komplexbildung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat in stark ammoniakalischer Lösung. Der Komplex wird mit Äther ausgezogen und im Photometer gemessen, wobei störende Begleitmetalle durch geeignete Maßnahmen ausgeschaltet werden.

Arbeitsweise: Ein möglichst dünngewalztes 5 g-Muster wird in 15 ml Wasser und 7 ml Salpetersäure (D 1,42) gelöst, die Lösung wird eingeengt und mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, um die Hauptmenge Zinn und Antimon abzuscheiden. Zur Lösung gibt man 10 ml 50 vol%ige Schwefelsäure, kühlt stark, filtriert von Bleisulfat und wäscht mit kaltem Wasser säurefrei. Falls Nickel vorhanden ist, fällt man es mit 1 ml ammoniakalischer, 0,5%iger Dimethylglyoximlösung und filtriert. Kobalt ist im Filtrat in Form eines ätherunlöslichen Komplexes vorhanden. Die Lösung (A) wird nun mit einem Überschuß von 10 ml Ammoniak (D 0,880) über den Neutralpunkt gegen Lackmus hinaus, sowie mit 10 ml Ammoniumcitratlösung [250 g Citronensäure, in 250 ml Wasser gelöst, werden kühl mit 250 ml Ammoniak (D 0,880) versetzt] und 10 ml einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat vermischt. Die Flüssigkeit wird mit 25 ml Äther, der auch zum Nachspülen gedient hat, gut ausgeschüttelt. Die Ätherschicht wird im Meßcylinder mit Äther, der mit den Reagenzien gesättigt ist, auf 100 ml ergänzt. Man mißt im Photometer unter Verwendung eines Violettfilters (Ilford Nr. 601), bei höheren Kupfergehalten von 0,01—0,03% mit Blaugrünfilter (Ilford Nr. 603). Die Messung erfaßt Kupfer und Wismut. In einer Parallelprobe wird daher Lösung A bei gleicher Anfangsbehandlung nach Neutralisation mit Ammoniak mit je 1 ml 0,5%iger Kaliumcyanidlösung pro 0,01% Cu + Bi versetzt und weiter wie oben bei A behandelt. Die Photometerablesung ergibt den Wismutwert allein, die Differenz zwischen der 1. und 2. Ablesung den gesuchten Kupferanteil. Man kann den Cyanidzusatz auch am Schluß nach Ablesen des ersten Wertes vornehmen durch Ausschütteln der ätherischen Lösung nach Zugabe von 5 ml 0,5%iger Cyanidlösung und 30 ml Wasser. Man vergleicht gegen Standardlösungen mit bekanntem Kupfergehalt. H. Zellner.

Die Sulfide und Oxyde von Blei und Wismut lassen sich in mineralischen Konzentraten nach Versuchen von J. A. Smythe[2] sehr rasch und einfach auf trockenem Wege analysieren. Die Sulfide werden in geschmolzenem Ätzkali unter Bildung von Oxyd gelöst. Auf Zusatz von Stannosulfid scheidet sich metallisches Blei bzw. Wismut unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff ab. Eine Doppelbestimmung erfordert ein-

[1] Analyst **75**, 24 (1950).
[2] Analyst (Lond.) **75**, 21 (1950).

schließlich Wägung 30—40 min. Der maximale Fehler beträgt bei 0,35 g Einwaage für Blei + 2 mg, bei Wismut etwas weniger. Eine 3%ige Zumischung (auf Metall berechnet) von Arsenblende stört nicht, Antimonglanz stört nur unwesentlich.

Man bringt etwa 0,35 g von dem feingepulverten Erz und 4,0 g Ätzkali-Plätzchen (bei Bleioxyd 5 g) in ein Reagensglas, schmilzt das Ätzkali über kleiner Flamme und erhitzt bis zur klaren Lösung. Während dieser Operation absorbiert man die Feuchtigkeit im Glase durch eine Rolle Filtrierpapier. 0,70 g (bei Bleioxyd 1,0 g) Stannosulfid werden in 5—6 Portionen zugesetzt. Wenn sich das Blei bzw. Wismut bei nicht zu stürmischer Reaktion schwammförmig abgeschieden hat, steigert man die Temperatur langsam, bis das Metall zu einer leuchtenden Perle geschmolzen ist. Nach dem Erstarren löst man die Schmelze in Wasser, dekantiert, reinigt das Metall mit ein wenig verdünnter Salzsäure, trocknet mit Filtrierpapier und wägt. H. Mesech.

Zur Schnellbestimmung von Antimon, Zinn und Blei in Lagerweißmetallen, Letternmetall u. ä. empfiehlt W. Savelsberg[1] eine Modifikation bekannter Verfahren.

1—2 g der Legierung werden in etwa 10 min mit konzentrierter Schwefelsäure (je 10 ml g) aufgeschlossen. Man nimmt mit etwa 50 ml Wasser auf, setzt nochmals die obige Menge Schwefelsäure zu, erhitzt bis zum Sieden, füllt auf ein passendes Volumen auf und titriert 1/10 des Filtrats nach dem Verdünnen auf 100 ml mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung (1 ml = 6,06 mg Antimon). — Zur Zinnbestimmung wird etwa die Hälfte des Filtrats 1 Std mit Ferrum reductum behandelt. Man titriert einen bestimmten Teil des Filtrats vom Antimon mit Eisen(III)-chloridlösung, (empirisch gegen 0,1 n Thiosulfatlösung eingestellt). Hierzu erhitzt man die auf etwa 100 ml verdünnte Lösung zum Sieden, versetzt mit etwas Kaliumjodid und Stärkelösung und läßt die Maßlösung unter kräftigem Schütteln zulaufen. Einleiten von Kohlensäure ist hierbei nicht unbedingt erforderlich (1 ml 0,1 n Thiosulfatlösung = 5,95 mg Zinn). Will man die Zinnbestimmung mit Jodlösung durchführen, scheidet man aus dem Filtrat von Antimon das Zinn mit Aluminiumspänen ab, filtriert nach 1 Std und löst den Rückstand mit etwa 10 ml konzentrierter Salzsäure. 1/4 dieser Lösung verdünnt man mit etwa 100 ml und titriert mit 0,1 n Jodlösung (1 ml = 5,95 ng Zinn), wie üblich. — Zur Bleibestimmung löst man eine besondere Einwaage von 0,5—1 g in konzentrierter Salpetersäure (10 mg/g). 1/4 der filtrierten Lösung versetzt man mit 5 g Ammonacetat und fällt warm mit 10 ml einer 10%igen Kaliumchromatlösung. Den filtrierten, mit warmem Wasser gewaschenen Niederschlag erwärmt man mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure, bis der Bodenkörper weiß erscheint. Die freigemachte Chromsäure versetzt man nach Verdünnung auf 200 ml mit ca. 1 g Kaliumjodid und Stärkelösung und titriert mit 0,1 n Thiosulfatlösung (1 ml = 6,9 mg Blei) bis zum Umschlag der Farbe in Hellgrün. H. Mesech.

J. H. van der Meulen[2] empfiehlt zur *Bestimmung von Zinn, Blei und Antimon in Bleilegierungen* das Material in Form von Feilspänen mit einem Gemisch von verdünnter Essigsäure und Wasserstoffperoxyd zu behandeln, worauf der noch verbliebene Rückstand mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht wird. Antimon wird durch Oxydation mit $KBrO_3$-Lösung bestimmt. Zinn wird mit Nickel zu $SnCl_2$ reduziert,

[1] Z. Erzbergbau **3**, 47 (1950).
[2] Chem. Weekbl. **45**, 653 (1949).

wobei sich Antimon metallisch niederschlägt, und dann mit KJO_3-Lösung titriert. Blei wird als Bleichromat mit einer eingestellten Kaliumchromatlösung ausgefällt und der Überschuß maßanalytisch bestimmt.

Antimon: 1,000 g Späne werden in einem Kolben mit 10 ml 5 n Essigsäure und 3 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd übergossen. Nach 5 min fügt man 5 g NaCl hinzu und nach weiteren 10 min 10 ml 5 n Salzsäure. Zum Schluß wird am Rückflußkühler erhitzt, wobei das Wasserstoffperoxyd zugleich zerstört wird. Durch Einleiten von CO_2 wird der vorhandene Sauerstoff entfernt. Nach Zugabe von 5 ml n KBr-Lösung und Abkühlen wird Antimon mit 5 ml schwefliger Säure (1 Mol SO_2 im Liter) zu $SbCl_3$ reduziert. Unter gelindem Kochen entfernt man mit CO_2 den Überschuß an SO_2. Nach Verdünnen mit 40 ml 5 n Salzsäure wird bei 50° in bekannter Weise mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung und Methylorange als Indikator titriert.

Man kann Antimon auch in der fünfwertigen Stufe jodometrisch bestimmen, indem man nach Verkochen des Wasserstoffperoxydes mit KJ versetzt und mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert. Vor dem Titrationsende versetzt man die Lösung mit einem Überschuß an KF- oder NH_4F-Lösung, um Blei in Lösung zu halten.

Zinn: Der wie bei Antimon bereitete Aufschluß wird mit 80 ml 2,5 n Salzsäure auf ein Volumen von etwa 100 ml gebracht und mit einigen Nickelspänen 30 min am Rückfluß gekocht. Dabei wird $SbCl_5$ zu metallischem Antimon, $SnCl_4$ dagegen zu $SnCl_2$ reduziert. Nach Filtration durch einen Wattepfropfen wird mit neuen Nickelspänen nochmals 15 min gekocht. Unter Durchleiten von CO_2 kühlt man ab, fügt etwas Marmor hinzu und titriert nach Zugabe von KJ und etwas Stärkelösung in bekannter Weise mit KJO_3-Lösung.

Blei: Der wie oben hergestellte Aufschluß wird nach völligem Verkochen des Wasserstoffperoxyds mit 25 ml n KF- oder NH_4F-Lösung versetzt. Der entstehende Niederschlag von PbF_2 löst sich in der Hitze wieder auf. Diese Lösung läßt man unter Rühren in eine Mischung von 40—50 ml 0,2 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und 10 ml 4 n Natriumacetatlösung einlaufen (bei einem Gehalt von höchstens 50 bis 60% Blei in der Legierung). Nach 30 min wird durch einen Glasfiltertiegel G 3 filtriert. Das Filtrat versetzt man mit 5 ml n KBr-Lösung, einem Überschuß an 0,1 n arseniger Säure und säuert mit 10—15 ml 5 n Salzsäure an. Der Überschuß an arseniger Säure wird mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung und Methylrot als Indikator zurücktitriert. L. Acker.

Zur Bestimmung von Sauerstoff in Titan bildete D. I. Walter[1] das Vakuumschmelzverfahren weiter aus. Man benutzt hierzu einen Spezial-Graphittiegel, der in Graphitpulver eingebettet in einem Quarzgefäß aufgehängt ist. Durch Beheizung mit einer elektrischen Induktionsspule für 20 kW steigert man die Anheiztemperatur von 1200° auf 1900°, wobei Titancarbid und Kohlenmonoxyd gebildet werden. 0,2—0,5 g des zu untersuchenden Titanmusters, das mit Tetrachlorkohlenstoff gesäubert ist, wird zusammen mit dem doppelten Gewicht Zinn geschmolzen, um die Sauerstoffentbindung quantitativ zu machen. 30—40 min sind für die Reaktion ausreichend. Die entwickelten Gase werden im Vakuum abgesaugt, wobei über einem Katalysator Wasserstoff bei 325° zu Wasserdampf und Kohlenmonoxyd zu Dioxyd oxydiert werden; durch Trockeneis-Acetonmischung wird Wasserdampf ausgefroren, durch weitere Kühlung mit flüssigem Stickstoff auch Kohlendioxyd. Zur

[1] Analytic. Chemistry **22**, 297 (1950).

Herstellung des Katalysators braucht man 150 g reines Kupfer und 23,5 g seltene Erden mit einem Cergehalt von mindestens 35% mit Salpetersäure ab, erhitzt den Rückstand 24 Std lang auf 800°, teigt die Oxyde sodann mit 36 g reinem Kaolin an, unterwirft sie bei 400° einer mehrmaligen Reduktion und Rückoxydation, pulverisiert und gibt durch ein 20er Maschensieb. Die gesamte Apparatur ähnelt der Apparatur zur Bestimmung von Sauerstoff im Stahl[1]. Hähne sind durch Quecksilbersperrventile ersetzt. Einzelheiten sind aus dem Original zu ersehen. Für Vergleichszwecke bereitet man sauerstoffreies Titan aus Titantetrajodid durch Wärmezerfall und belädt es in einer Vakuumzusatzapparatur bei 1900° mit bekannten Mengen Sauerstoff. Das Verfahren ist für vielseitige Verwendung geeignet. H. Zellner.

Die Bestimmung von Molybdän in Ferromolybdän bewerkstelligen Ju. J. Usatenko und O. V. Dacenko[2] unter Anwendung eines Kationenaustauschers. Beim Durchleiten einer salzsauren Ferromolybdänlösung durch einen Kationenaustauscher werden Molybdän-Ionen und unbedeutende Mengen Eisen-Ionen absorbiert. Molybdän-Ionen werden mit 5%iger Natriumhydroxydlösung ausgelaugt, mit Wismutamalgam in saurer Lösung reduziert und mit 0,05 n Kaliumpermanganatlösung titriert.

0,1 g Ferromolybdän werden in 10 ml Salpetersäure (1 : 3) gelöst. Nach Zugabe von 10 ml Salzsäure (1,19) wird die Lösung eingedampft. Der Rückstand wird in 15 ml Salzsäure (1,19) gelöst. Man verdünnt auf 100 ml und leitet die Lösung durch einen Kationen-Austauscher mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min. Das Filter wird mit Wasser ausgewaschen. Darnach leitet man durch das Filter 5%ige Natriumhydroxydlösung, bis das Filtrat alkalisch reagiert. Das Filter wird 4mal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Das Gesamtfiltrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwach rosa Färbung versetzt und auf 50—70 ml eingeengt. Die abgekühlte Lösung wird mit 10 ml Salzsäure (1,19) angesäuert und in einem 200 ml-Meßkolben mit Wismutamalgam 5 min geschüttelt. Die Lösung wird in einen 250 ml Erlenmeyer-Kolben übergeführt und nach Zugabe von 50 ml Reinhardt-Lösung mit 0,05 Kaliumpermanganatlösung titriert. A. Trofimow.

Bei Untersuchungen über die Genauigkeit der Eisenbestimmung in den Eisenerzen des lothringischen Beckens macht J. Baron[3] u. a. darauf aufmerksam, daß die Erze nach 20—30 min langem Erhitzen auf 550° (in einem Porzellantiegel) sich in Salzsäure vollständiger lösen als ohne diese Vorbehandlung. Bei der für Schiedsanalysen unbedingt erforderlichen Verarbeitung des säureunlöslichen Rückstandes ist darauf zu achten, daß sich Eisen bei der Temperatur der Alkalischmelzen in Platin lösen kann bzw. daß ein Gleichgewicht besteht zwischen der Menge des im Platin schon gelöst vorhandenen Eisens und dem durch Reduktion in der Schmelze entstandenen Eisen. Einerseits sollen deshalb die für den Aufschluß der Rückstände verwendeten Tiegel öfter durch Schmelzen

[1] Vgl. z. B. diese Z. **129**, 425 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **7**, 779 (1949).
[3] Chim. analyt. **31**, 29 (1949).

mit Kaliumpyrosulfat gereinigt werden, andererseits ist dafür Sorge zu tragen, daß die säureunlöslichen Rückstände möglichst wenig Eisen enthalten. Verfasser zieht die Titration mit Dichromatlösung und Diphenylaminsulfonsäure der Titration mit Permanganatlösung vor.

A. Eichler.

Erdöl und Erdölprodukte[1]. *Zur qualitativen und quatitativen Bestimmung von Peroxyden in Petroleum* wird von M. J. Golden[2] eine genaue und einfach durchzuführende Methode angegeben.

Zur Herstellung des Reagenses werden 2 g Eisen(II)-sulfat in 100 ml Wasser, das 2 ml konzentrierte Schwefelsäure enthält, gelöst. Dann werden 200 ml Aceton und 100 ml einer 2%igen wäßrigen Lösung von Ammoniumrhodanid zugefügt. Um eine Oxydation zu vermeiden, gibt man 0,2 g Eisenpulver, sowie Eisendraht hinzu. Die Mischung wird solange auf dem Dampfbad erwärmt, bis die rote Farbe verschwunden ist (Dauer etwa 2 Std). Die Lösung soll frisch bereitet werden, kann aber unter Kohlensäure aufbewahrt werden. Zur Durchführung der Peroxydbestimmung (qualitativ) wird das zu untersuchende Petroleum im temperaturkonstanten Ölbad auf 120° ± 0,03° C erhitzt. Nach ½ Std werden einzelne Proben entnommen und mit gleichfalls vorgewärmter Mineralsäure (3 ml) versetzt. Man kühlt die Säure-Petroleum-Mischungen auf 76° C ab, verdrängt die Luft aus den Gefäßen durch CO_2 und fügt 5 ml der Reagenslösung zu. Die Gefäße werden mit Kork verschlossen und 15 sec mit der Hand geschüttelt. Bei Anwesenheit von Peroxyden tritt in der unteren Schicht eine tief rote Farbe auf. Die quantitative Bestimmung[3] geschieht auf colorimetrischem Wege in einem Klett-Colorimeter unter Verwendung von Klett-Filter Nr. 56. Als Testwerte werden bekannte Mengen an Peroxyd in einem Blindversuch bestimmt. Die Durchführung der Bestimmung ist der qualitativen ähnlich.

E. Baertich.

Eine Halbmikro-Methode zur photometrischen Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Erdölen (Petroleum) beschreiben C. H. Hale, M. N. Hale und W. H. Jones[4] Diese Methode wurde mit kleineren Abänderungen von H. F. Beeghly[5] übernommen, der den N-Gehalt in Stählen bestimmte. Die Methode hat vor dem üblichen Kjeldahl-Verfahren den Vorzug geringeren Materialverbrauchs, sie erlaubt es, auch an solchen Ölen noch Bestimmungen durchzuführen, deren N-Gehalt um 0,1% liegt. Nach Veraschung des Öls im Kjeldahl-Kolben wird das mit Wasserdampf überdestillierte Ammoniak mit Nesslers Reagens versetzt und die Intensität der entstehenden Färbung des Ansatzes bei drei verschiedenen Wellenlängen bestimmt, um den Fehler einer Einzelmessung zu eliminieren.

Die verwendete Apparatur gleicht im wesentlichen der von Beeghly. Um die Bruchgefahr herabzusetzen, werden statt konischer Kugelschliffe verwendet. Auch der Kjeldahl-Kolben ist mit einem solchen Schliff versehen. Der Einfüllstutzen für die Lauge reicht bis zum Boden des Kjeldahl-Kolbens und ist am Ende erweitert. Zur Aufnahme des ammoniakalischen Kondensats dient ein mit einer Marke versehenes 50 ml-Gefäß. Von dem Untersuchungsmaterial werden —

[1] Vgl. diese Z. **132**, 72 (1951)
[2] J. Amer. pharmaceut. Assoc. **38**, 301 (1949).
[3] Golden, M. J.: J. Amer. pharmaceut. Assoc. **37**, 234 (1948).
[4] Analytic. Chemistry **21**, 1549 (1949).
[5] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **14**, 137 (1942).

bei flüssigen Stoffen mittels Wägebürette — 0,05—1,0 g eingewogen und in einen 100 ml-KJELDAHL-Kolben gebracht, der außerdem mit etwa 0,1 g Salicylsäure, 0,1—0,2 g Katalysatorgemisch (5 Teilen wasserfreiem Kaliumsulfat, 2 Teilen Quecksilber(II)-oxyd, 1 Teil wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat und 1 Teil Selen) und mit 7—8 ml 96% iger Schwefelsäure beschickt wird. Man läßt 5—10 min stehen und verascht dann vorsichtig 0,5—2 Std. Nachdem die Lösung klar geworden ist, erhitzt man im allgemeinen noch 1 Std weiter. Nach Zugabe der Lauge (50% ige NaOH-Lösung mit 1% Na_2S) wird in üblicher Weise destilliert. Bei einem N-Gehalt der Probe unter 0,5% ist der NH_3-Gehalt des Destillats so gering, daß es sich erübrigt, die Vorlage mit Säure zu versehen. Aliquote Teile des Destillats werden in einem 50 ml-Meßkolben mit NH_3-freiem Wasser stark verdünnt. Nach Zugabe von 1 ml NESSLERS Reagens füllt man mit dem gleichen Wasser bis zur Marke auf. Frühestens nach 5 min, aber nicht später als nach 1 Std wird bei 450, 475 und 500 mμ colorimetriert. Eine Eichkurve erhält man mit Ammoniumchloridlösungen bekannten Gehalts, die direkt mit NESSLERS Reagens versetzt werden.

Die Anwendung dieser Methode zur Analyse von Gasölen ergab eine durchschnittliche Differenz der Werte um höchstens $\pm$ 5%. Dieses Verfahren, das an sich zur Bestimmung kleinerer Mengen Stickstoff in Ölen ausgearbeitet war, eignet sich auch zur Analyse *fester Substanzen*, wie *Katalysatoren* oder *synthetischen Gummis* mit einem höheren N-Gehalt. K. GAEDE.

Nach A. S. ÉJGENSON und P. D. JACHINA[1] ist die Methode von ESCHKA zur *Bestimmung des Gesamtschwefels* nur für die Untersuchung von schweren Erdölprodukten geeignet, welche keine flüchtigen Schwefelverbindungen enthalten, wie Koks, Bitumen und Goudron. Bei leichten Erdölprodukten gibt diese Methode zu niedrige Resultate. Die Abweichung ist abhängig von der Zusammensetzung der flüchtigen Schwefelverbindungen.

Als einfachste Methode der Schwefelbestimmung wird die Verbrennung in der Bombe mit anschließender acidimetrischer Bestimmung des Schwefels in der Absorptionsflüssigkeit vorgeschlagen. Die Titration wird mit 0,1 n Natronlauge durchgeführt.

Die Analyse dauert 1—2 Std, der relative Fehler beträgt 6%. Die Einführung von Anilin als Inhibitor bei der Analyse von hellen Erdölprodukten erhöht nicht die Genauigkeit der Methode.

T. A. ZIKEEV und M. G. ŠIFRIN[2] stellten ebenfalls fest, daß die Methode von ESCHKA bei der Bestimmung des Gesamtschwefels in dunklen Rohölprodukten im Vergleich zu der calorimetrischen Methode zu niedrige Resultate liefert. Auch eine Vergrößerung der Schichtstärke des Gemisches von ESCHKA verbesserte die Genauigkeit nicht. Dagegen erhält man die gleichen Resultate wie bei der calorimetrischen Verbrennung, wenn man die Verbrennung der Erdölprodukte durch 1—2stündiges Erhitzen auf 850° mit einem Gemisch von 2 Teilen MnO_2 und 1 Teil Soda bewerkstelligt. A. TROFIMOW.

Um Spuren von Eisen, Nickel und Vanadin in Petroleumölen zu bestimmen verwendet F. M. WRIGHTSON[3] Farbreaktionen, die ohne merkliche gegenseitige Beeinträchtigung oder Störung durch die üblichen Begleitelemente die Messung mit Spektrophotometer bis zu Konzentrationen von 0,5 : 1 Million gestatten bei einer Unsicherheit von höchstens 10%. 100—200 g Öl werden in Anteilen in einer Platinschale bis zum

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 147 (1949).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **31**, 157 (1949).
[3] Analytic. Chemistry **21**, 1543 (1949).

Flammpunkt erhitzt und abgebrannt. Nach vollständiger Veraschung und Beseitigung der Kieselsäure mit Flußsäure schmilzt man mit 5 g Kaliumbisulfat, löst in Wasser, das höchstens 1 ml 12 n Salzsäure enthält, neutralisiert und verdünnt auf 100 ml im Meßkolben.

1. Eisen[1]. Von der Stammlösung pipettiert man einen höchstens 0,18 mg Fe_2O_3 entsprechenden Anteil in einen 25 ml-Meßkolben und setzt 1 ml 5%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung zu. Dann stellt man mit Ammoniak auf p_H 5—8 ein. Die notwendige Menge Ammoniak wird in einer Vortitration gegen Methylorange festgestellt. Nach Zusatz von 5 ml von 0,05%iger 2,2'-Dipyridyl-Lösung füllt man zur Marke mit Wasser auf und läßt über Nacht stehen. Man mißt die Durchlässigkeit bei 5200 Å gegen Wasser und bestimmt den Gehalt nach Eichkurve.

2. Nickel[2]. Ein höchstens 0,12 mg NiO entsprechender Anteil der Stammlösung wird in einen 25 ml-Meßkolben einpipettiert und wie bei Eisen auf p_H 5—8 eingestellt. Dann setzt man 1,25 ml 20%ige Weinsäure-Lösung, 1,25 ml gesättigtes Bromwasser und 2,5 ml konzentriertes Ammoniak zu, sodann 1,25 ml 1%ige alkoholische Dimethylglyoxim-Lösung und füllt zur Marke auf. Nach etwa 1 Std liest man die Farbintensität bei 4660 Å ab und bestimmt den Gehalt nach Eichkurve.

3. Vanadin. Als Reagens benützt man eine gesättigte Lösung von Diphenylbenzidin in 95%igem Alkohol; sie wird zur Klarhaltung 1:1 mit Phosphorsäure 1,71 versetzt. Ein höchstens 0,08 mg V_2O_5 entsprechender Anteil der Stammlösung wird im 25 ml-Meßkolben mit 1 Tropfen gesättigten Bromwassers oxydiert, der Überschuß wird über dem Mikrobrenner vertrieben. Unter guter Kühlung gibt man 10 ml Phosphorsäure 1,71 zu, sodann 5 ml Reagens und verdünnt bis zur Marke. Man liest 15 min nach Entwicklung der Blaufarbe bei der Linie 5750 Å ab und bestimmt den Gehalt nach Eichkurve. H. Zellner.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur. Freerichs, G., G. Arends und H. Zörnig: *Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis für Apotheker, Arzneimittelhersteller, Drogisten, Ärzte und Medizinalbeamte.* Unter Mitwirkung von E. Rimbach, E. Mannheim, L. Hartwig, C. Bachem, W. Hilgers. 1. Bd., A—J. XII, 1573 S. mit 284 Abb.; 2. Bd., K—Z. VI, 1579 S. mit 426 Abb., 2. berichtigter Neudruck, unveränderter Nachdruck 1949. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1949. Preis geb. je Bd. DM 75,—.

Das Werk enthält eine solche Fülle von Tatsachenmaterial, daß es lebhaft zu begrüßen ist, daß es durch einen Nachdruck des Neudruckes von 1938 wieder zur Verfügung steht. Wenn auch den meisten Hagers Handbuch bekannt sein dürfte, so sei doch darauf hingewiesen, daß nach einer Zusammenstellung der physikalischen und chemischen Verfahren zur Prüfung der Arzneistoffe und Zubereitungen (etwa 80 S.) Drogen und Chemikalien in alphabetischer Reihenfolge auf rund 2500 S. folgen. Hierbei sind unter anderem Darstellung bzw. Gewinnung, Eigenschaften, Erkennung und Prüfung, Anwendung der einzelnen Substanzen angegeben. In einem Anhang sind einige spezielle Kapitel und besonders Untersuchungsverfahren zusammengestellt. Ein Sachverzeichnis von fast 200 S. für beide Bände hilft dem Benutzer, die vielen Angaben dieses Werkes richtig auszuwerten. Es ist zu wünschen, daß in absehbarer Zeit eine vollständige Neubearbeitung des Handbuches durchgeführt werden kann, da gerade z. B. bei den analytischen Methoden und den technischen Verfahren mancherlei Fortschritte erzielt wurden, deren Einarbeitung erforderlich ist.

[1] Vgl. Moss, M. L., u. M. G. Mellon: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 862 (1942); vgl. diese Z. **129**, 178 (1949).

[2] Vgl. diese Z. **128**, 354 (1948).

Lang, Konrad, und Otto F. Ranke: *Stoffwechsel und Ernährung.* (Lehrbuch der Physiologie in zusammenhängenden Einzeldarstellungen. Hrsg. von Wilhelm Trendelenburg und Erich Schütz.) IX, 289 S. und 35 Abb. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1950. Preis geb. DM 19,80.

Fragen des Stoffwechsels, insbesondere der Ernährung, haben in den letzten Jahren eine vielfache Bearbeitung gefunden, und so ist es durchaus zu begrüßen, daß die beiden Verfasser, die selbst wesentlich an diesen Problemen mitgearbeitet haben, uns eine Zusammenfassung der derzeitigen Kenntnisse vorlegen. Im 1. Teil des Buches wird ein Überblick über die energetischen Verhältnisse gegeben (Grundumsatz, Arbeitsumsatz, mit den zu ihrer Bestimmung erforderlichen Grundlagen, ferner in besonderen Abschnitten Verhältnisse bei verminderter Energiezufuhr und die Einschmelzung der Körpersubstanz bei Energiemangel). Der 2. Abschnitt befaßt sich mit den stofflichen Fragen, insbesondere mit der Ausnutzung der Nahrung, der Bedeutung der Kohlenhydrate, Fette, des Eiweiß, der Mineralstoffe, Spurenelemente, Vitamine und schließt mit einigen speziellen Fragen der Ernährung. Das Buch ist besonders wertvoll durch die große Zahl von Tabellen, die das in zahlreichen Arbeiten verstreute experimentelle Material knapp zusammenfassen. Die klare Gliederung ermöglicht eine rasche Orientierung über Einzelfragen aus dem Gesamtgebiet. Durch die sehr umfangreichen Literaturzitate, insbesondere von Arbeiten der letzten Jahre, ist für den Leser eine Vertiefung in die Materie rasch möglich, sofern ihm die ja weitgehend amerikanische Originalliteratur erreichbar ist. Das Buch wird wegen seiner leichten Lesbarkeit und der erfreulich guten Ausstattung eine wertvolle Bereicherung der Bibliothek für jeden bilden, der sich, sei es auch nur am Rande, mit den hier behandelten Problemen beschäftigt.

Lohmann, K.: *Anleitung zum physiologisch-chemischen Praktikum.* 203 S. mit 13 Abb. Berlin, Weinheim/Bergstr: Verlag Chemie GmbH. 1948. Preis DM 7,—.

Diese Praktikumsanleitung gibt für einen Zeitraum von 30 Unterrichtsstunden Versuche mit Kohlenhydraten, Fetten und Lipoiden, Eiweißkörpern und deren Abbauprodukten wieder, denen eine Anleitung für titrimetrische und colorimetrische Verfahren und spezielle Untersuchungsmethoden für z. B. Milch, Blut, Harn, Wasser, Blutzuckerbestimmung folgen, ergänzt durch einige Funktionsprüfungen. Ein besonderer Abschnitt ist den physikalisch-chemischen Untersuchungen gewidmet (unter anderem Fragen der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, der Kolloide, des osmotischen Druckes). An diesem Buch erscheint besonders wertvoll, daß neben den klaren Arbeitsvorschriften zahlreiche Hinweise auf die bei den einzelnen Versuchen ablaufenden Reaktionen gegeben werden und auf die Zusammenhänge hingewiesen wird, in denen gerade dieser Versuch wichtig ist. Fragen am Ende eines jeden Kapitels sollen zu einer Wiederholung des theoretischen Stoffes anregen. Die Durcharbeitung dieses Buches wird jeden Studierenden, aber auch schon im Beruf stehenden Fachgenossen, großen Gewinn bringen. Es ist zu erwarten, daß sich dieses Buch gut einführen wird und eine baldige Neuauflage erlebt, die dann auch die Möglichkeit gibt, einige kleinere Fehler zu korrigieren.

W. Fresenius.

Zur Bestimmung von Tryptophan in Eiweißkörpern teilen M. Gordon und H. K. Mitchel[1] eine fluorometrische Methode mit. Die Intensität der Fluorescenz wird mit einem Coleman-Elektrophotofluorometer, Modell 12B gemessen. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberdampflampe, deren Licht durch ein PC-3-Filter und die Fluorescenzstrahlen durch ein PC-10-Filter gesandt werden.

[1] J. of biol. Chem. **180**, 1065 (1949).

Als Reagenzien benötigt man: wäßrige Indollösung (Lösung von 117 mg Indol in 100 ml Wasser), wäßrige γ-(Indol-3)-n- buttersäure (Lösung von 10 mg der Säure in 100 ml Wasser), 10%iges Casein (Säurehydrolysat) Phosphatpuffer p_H 7,5 bis 8,0 (Lösung von 14,7 mg Dinatriumphosphat in 1 l Wasser mit Phosphorsäure auf p_H 7,5—8,0 eingestellt). Für die Herstellung der Zusatzlösung mischt man 1 ml der Indollösung, 1 ml der Buttersäurelösung und 1 ml der 10%igen Caseinlösung und verdünnt mit 10 ml Phosphatpuffer. Diese Mischung soll bei regelmäßigen Bestimmungen wöchentlich frisch bereitet, sonst kühl aufbewahrt werden. Die Stabilisierung der Fluorescenz erzielt man mit Hilfe der Zusatzlösung.

Die zu untersuchende Probe wird in die Phosphatlösung gegeben, von dieser (Lösung und Probe) werden 0,4 ml zu 0,1 ml der Zusatzlösung gefügt. Nach Zugabe von 2 ml 70%iger Perchlorsäure wird gut gemischt, eine Stunde auf 40° erwärmt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden eine Reihe von Gefäßen, die 0,2,4,6, und 8 μg Tryptophan enthalten, in gleicher Weise vorbereitet. Mit dem Leergefäß wird auf Null eingestellt und die Sensibilität mit der Probe von 8 μg Tryptophan auf 100 justiert, während die anderen Lösungen Werten von 25, 50 und 75 entsprechen. Unbekannte Zusammensetzungen werden innerhalb dieser Werte abgelesen. Gelegentliches Nacheichen der Null- und 100-Werte ist günstig. Für die Dauer von 24 Std besteht zwischen Fluorescenzintensität und Tryptophankonzentration eine lineare Abhängigkeit. Die Werte lassen sich innerhalb einer Fehlergrenze von 5% reproduzieren. Es werden Analysen von Tryptophan von verschiedenen Eiweißkörpern mitgeteilt; die Werte zeigen denen der Literatur gegenüber nur geringfügige Abweichungen. E. Baertich.

Die quantitative Bestimmung von Methionin in Eiweißhydrolysaten und im Serum läßt sich nach D. Müting[1] durch Oxydation dieser Aminosäure zum Sulfon mittels Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Molybdat als Katalysator und Messung des Verbrauchs an Oxydationsmittel durchführen. Dieses Prinzip war bereits von Tönnies u. Mitarb.[2] zur Analyse des Methionin angewendet worden. Im Gegensatz zu den amerikanischen Autoren führt der Verf. die Bestimmung sofort nach Zugabe der Reagenzien durch unter Anwendung wesentlich geringerer Mengen an Oxydationsmittel.

Methode: 0,1—1,0 ml Serum oder Eiweißhydrolysat werden mit Wasser auf 5 ml verdünnt, mit 1 ml Oxydationsmittel (0,08 m H_2O_2 in Perchlorsäure) und nach kräftigem Umschütteln mit einer Mischung aus 5 ml 0,005 m KJ-Lösung und 5 ml 0,001 m Ammoniummolybdat-Lösung versetzt. Das freiwerdende Jod wird nach Zugabe von 10 Tropfen einer 1%igen Lösung von Stärke in physiologischer Kochsalzlösung mit 0,02 n Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Aus einer unter gleichen Bedingungen angelegten Eichkurve werden die Methioninwerte nach Berücksichtigung des Blindwertes entnommen.

Die nach dieser sehr einfachen Methode gefundenen Methioninwerte für das menschliche Serum sollen mit den nach Baernstein[3] erhaltenen Zahlen übereinstimmen. Zugabeversuche ergaben eine Fehlerbreite der Methode von ± 2%. Nach Angaben des Verfassers stören bei diesem Verfahren Tryptophan, Cystin und Cystein die Analyse nicht. K. Gaede.

---

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **284**, 272 (1949).

[2] J. of biol. Chem. **129**, 481 (1939); Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **12**, 723 (1940).

[3] J. of biol. Chem. **97**, 663 (1932); **106**, 451 (1934); **115**, 25, 33 (1936); vgl. diese Z. **115**, 240 (1938/39).